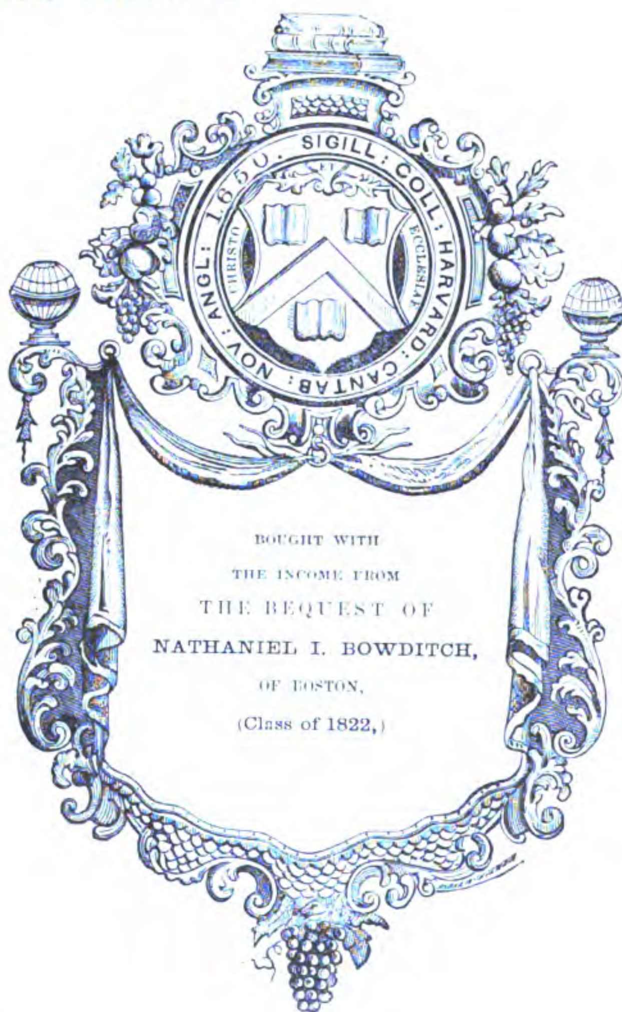



SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO
ECCLESIAE

Jahrbuch der Elektrochemie.

Begründet und bis 1901 herausgegeben von

Dr. W. Nernst, und **Dr. W. Borchers,**
o. Professor a. d. Universität Göttingen. o. Professor a. d. Techn. Hochschule zu Aachen.

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1901.

Unter Mitwirkung der Herren Dr. P. Askenasy-Karlsruhe, Professor Dr. W. Borchers-Aachen, Professor Dr. K. Elbs-Giessen, Dr. F. Harms-Würzburg, Privatdocent Ingenieur F. von Kügelgen-Aachen, Dr. M. Mugdan-Breslau

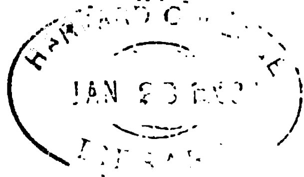
herausgegeben

von

Dr. Heinrich Danneel,
Privatdocent der physikalischen Chemie und der Elektrochemie
an der Technischen Hochschule zu Aachen.

VIII. Jahrgang.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1902.


JAN 23 18

Vorwort.

Das Jahrbuch der Elektrochemie tritt mit diesem, dem achten Jahrgang in einen neuen Abschnitt seines Daseins ein. Die Gründer und bisherigen Herausgeber, Herr Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen und Herr Prof. Dr. W. Borchers-Aachen haben die fernere Redaktion des Werkes dem Unterzeichneten übergeben. Die Fortführung eines Amtes, an dem, wie in diesem Falle, schwer etwas zu vervollkommnen aber leicht etwas zu verderben ist, ist für den das Amt Antretenden stets eine heikle Sache; doch denkt der Unterzeichnete dem neuen Amt gerecht werden zu können, da ihm das, was ihm an Erfahrung fehlt, durch das Beispiel der früheren Jahrgänge ersetzt wird, und weil er sicher ist, bei seinen Vorgängern stets Interesse für das Buch, und, wo es Noth thut, Rath und Hülfe zu finden.

Leider kann Herr Prof. Borchers, gezwungen durch zu grosse anderweitige Inanspruchnahme, den Bericht über die technische Elektrochemie nicht in dem Umfange weiterhin übernehmen wie bisher. Verleger und Herausgeber waren deshalb vor die Aufgabe gestellt, für einige Kapitel der angewandten Elektrochemie neue Mitarbeiter zu werben. Die neuen Herrn Mitarbeiter, denen der Unterzeichnete für ihre liebenswürdige Bereitwilligkeit zu Dank verpflichtet ist, sind gewillt, die Berichterstattung in dem Sinne weiterzuführen, wie sie bisher gehandhabt wurde. Das Buch, welches wir heute mit wenig verändertem Titel der Oeffentlichkeit übergeben, ist also nicht etwa etwas Neues, sondern im strengsten Sinne die Fortsetzung der früheren Jahrgänge. Nach wie vor soll die Berichterstattung möglichst vollständig und, wo es sich der Mühe lohnt, so eingehend sein, dass der Leser nicht auf die Originalarbeiten zurückzugreifen braucht. Nach wie vor soll die Berichterstattung eine kritische sein, die Referenten werden ihr Urtheil und ihre Ansicht nicht zurückhalten, und sind infolgedessen für einen öffentlichen Meinungsaustausch in den Tageszeitungen jederzeit bereit.

Das Jahrbuch ist wiederum an Umfang gewachsen. Trotzdem hat sich der Verleger bereit erklärt, den Preis nicht zu erhöhen. Die Wahrscheinlichkeit, dass der dadurch entstehende pekuniäre Ausfall durch einen grösseren Absatz des Buches ausgeglichen wird, ist zwar kleiner als $^1/_2$, doch sollte der Versuch gemacht werden, dessen Misserfolg die Mitarbeiter durch Opfer an Mühe und Zeit, der Verleger durch pekuniäre Opfer zu tragen sich bereit erklärt haben. Von einer Kürzung auf Kosten der Vollständigkeit oder Ausführlichkeit soll abgesehen werden, denn dieselbe würde den Lesern nur Mühe und Verdruss bereiten, den Mitarbeitern aber keine Mühe und Zeit ersparen. — Das späte Erscheinen dieses Jahrganges bedauern wir sehr, und glauben ein solches späterhin vermeiden zu können.

Aachen, September 1902.

Heinrich Danneel.

Inhaltsverzeichniss.

I.

Wissenschaftlicher Theil.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Mitarbeiterverzeichniss.

Die Seiten	sind bearbeitet von:
1—272	**Dr. H. Danneel**-Aachen.
272—286	**Dr. M. Mugdan**-Breslau.
286—357	**Dr. H. Danneel**-Aachen.
358—365	**Dr. F. Harms**-Würzburg.
365—372	**Dr. H. Danneel**-Aachen.
373—412	**Dr. M. Mugdan**-Breslau.
412—518	**Dr. P. Askenasy**-Karlsruhe.
518—569	**Ing. F. von Kügelgen**-Aachen.
569—576	**Dr. P. Askenasy**-Karlsruhe.
577—633	**Prof. Dr. K. Elbs**-Giessen.
633—653	**Prof. Dr. W. Borchers**-Aachen.
653—660	**Dr. P. Askenasy**-Karlsruhe.

I.

Wissenschaftlicher Theil.

Allgemeines.

Unterricht.

Laboratoriumsbeschreibung. — F. W. Küster[1] hat die Akkumulatorenanlage und die Schaltvorrichtung zur Entnahme verschiedener Spannung in dem chemischen Laboratorium der Bergakademie Clausthal beschrieben. Die 48 Zellen zu 90 Amperstunden sind zu je drei hintereinander geschaltet; ihre Poldrähte verlaufen in Quecksilbernäpfe. Auf 4 Brettern sind Kupferdrähte so montirt, dass man durch einfaches Einsetzen dieser Schlüssel den Laboratoriumsleitungen 6, 12, 48 oder 96 Volt ertheilen kann. Eine ganz ähnliche Einrichtung besitzt übrigens das Institut für physikalische Chemie in Göttingen.

Nicht so praktisch ist die von E. F. Smith beschriebene Einrichtung im elektrochemischen Laboratorium an der Pensylvania-Universität in Philadelphia.[2] Dort sind 48 Elemente in zwei Gruppen von je 48 Volt und 120 Amp.-St. getheilt, und der Strom von je 24 Zellen ist zu je einer Arbeitsabtheilung, der Strom der gesammten 48 Zellen zu einem dritten Arbeitsplatz geleitet. Kurbelrheostaten geben jedem Arbeitsplatz die Möglichkeit, eine beliebige Anzahl von Zellen einzuschalten. Abgesehen von dem sehr grossen Kupferreichthum des Leitungsnetzes werden die Zellen sehr ungleich beansprucht werden; wenn man auch mit dem Kurbelrheostaten jede beliebige Zelle einschalten kann, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Zellen auch nur einigermaassen gleichmässig entladen werden, sehr klein.

Die Firma W. Schuen in Aachen beschreibt[3] eine Stromvertheilungsanlage für das technologische Institut in Tomsk in Sibirien. Die Aufgabe war, 36 Elemente so zu schalten, dass an 18 Arbeitsplätzen gleichzeitig mit verschiedenen Spannungen gearbeitet werden kann. Die Poldrähte der Elemente laufen zu einem Stöpselschaltbrett, auf dem die Polenden durch Stöpseln mit 6 Sammel-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**. 167—174 (1900).
2) Science **13**. 697, Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 891 (1901).
3) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 1017—1020 (1901).

schienen verbunden werden, und diese Sammelschienen hinter- und nebeneinander geschaltet werden können. Von diesen gehen 4 Leitungen aus, die an die Arbeitsplätze verzweigt sind. Das Schaltbrett lässt sich durch einfaches Umstöpseln so einrichten, dass an jedem Platz zwischen den 4 Leitungen 2, 2 und 2 Volt sind, also an jedem Platz 2, 4 oder 6 Volt zur Verfügung stehen; eine andere Stöpselung bewirkt, dass an jedem Platz 4, 6, 8, 10 oder 14 Volt sind, eine andere 10, 20, 30, 40 und 50 Volt, und eine vierte 24, 48 und 72 Volt, so dass man nach Belieben auf jedem Arbeitsplatz die verschiedensten Spannungen zwischen 2 und 72 Volt haben kann. Jede der 4 Leitungen ist mit Sicherungen versehen, und die Beanspruchung der Zellen ist bei drei Schaltweisen völlig gleichmässig.

Bücherschau. — Der Büchermarkt hat in diesem Jahre wiederum eine grosse Anzahl wichtiger Neuerscheinungen zu verzeichnen, von denen die uns bekannt gewordenen am Schluss des Jahrbuches aufgeführt sind. Die für die theoretische Elektrochemie wichtigsten Bücher seien hier besprochen.

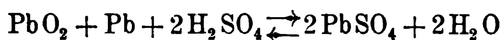
Die bedeutungsvollste Neuerscheinung für die Elektrochemie ist das Lehrbuch der Elektrochemie von Svante Arrhenius, aus dem Schwedischen übersetzt von Hans Euler.[1] Als Begründer der Dissociationstheorie, einer der fruchtbarsten Theorie der Elektrochemie, ist der Verf. wie kein anderer berufen ein Lehrbuch für Elektrochemie zu schreiben, denn da eine Elektrochemie heutzutage nur auf der Grundlage dieser Theorie verfasst werden kann, so wird derjenige im Allgemeinen die klarste Darstellung liefern können, der den Grundgedanken zuerst gedacht hat, und naturgemäss am leichtesten dem weiteren Ausbau dieses Grundgedankens folgen konnte. Bei der Lektüre dieses Buches wird man finden, dass die grossen Erwartungen, mit denen man an dieselbe gegangen ist, nicht getäuscht, sondern eher übertroffen werden. Ref. kann sich ganz den Worten der Besprechung des Buches in der Zeitschrift für Elektrochemie[2] anschliessen: „es darf mit Genugthuung hinzugefügt werden, dass die lebendige und konkrete Form der Darlegungen, namentlich der fast dramatisch zu nennende Aufbau der Dissociationstheorie das Studium des Buches geradezu zu einem Vergnügen macht.“ Dass den chemischen Theorien, der physikalischen Chemie, ein breiter

1) Verlag von Quandt u. Händel, Leipzig (1901).

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1101 (1901).

Raum in dem Buche zuertheilt ist, ist ein Vorzug vor den meisten anderen Lehrbüchern der Elektrochemie. Dass man Stellen findet, wo man nicht derselben Ansicht ist wie der Verf., ist bei einer noch nicht vollkommen erschöpften Wissenschaft selbstverständlich. Z. B. ist Ref. in Bezug auf eine alte Streitfrage, ob aus cyankalischer Lösung das Silber primär oder sekundär abgeschieden wird, anderer Ansicht als der Verf. Da das Kaliumion sich um fast 4 Volt schwerer abscheidet als das Silberion, so müsste die Konzentration der Silberionen in einer in Bezug auf Kaliumionen normalen Lösung sehr klein, höchstens etwa 10^{-80} normal sein, ehe die Abscheidungsspannung des Silberions grösser wird als die des Kaliumions, was wohl kaum der Fall sein dürfte. Da dies aber Streitfragen sind, so haben sie naturgemäss keinen Einfluss auf das Urtheil des Ref. über das Buch, welches sich dahin zusammenfassen lässt, dass er es für eines der vorzüglichsten Bücher hält, die wir besitzen. — Einen kleinen Wunschzettel für die nächste Auflage möchte Ref. noch hinzufügen. Sehr zu bedauern ist das völlige Fehlen jeglichen Litteraturnachweises. Bei der Lektüre eines jeden Lehrbuches — je kürzer es ist und je knapper die Darstellung, desto mehr — wird der Lernende häufig das Bedürfniss fühlen, sich über diesen oder jenen Gegenstand eingehender zu informiren. Natürlich ist es nicht angängig, überall auf die *Original*arbeiten zu verweisen; dafür sind aber die grossen Sammelwerke, wie *Ostwald* und *Nernst*, oder spezielle Gebiete behandelnde, wie *Kohlrausch*, *Classen* und die Jahrbücher da, wo die Originallitteratur zu finden ist und auf welche zu verweisen wäre. — Die eingehenden Vorschriften für Vorbereitung und Ausführung von Analysen hätten, weil doch nicht erschöpfend, fehlen können. — Wozu die eingehende Darstellung der technischen Verfahren für Calciumcarbid, Carborund, Kupfer und Ozon, da doch die technische Elektrochemie im übrigen unberücksichtigt bleiben musste?

Ein anderes, für eines der wichtigsten Kapitel unserer Wissenschaft wohl ebenso bedeutungsvolles Buch, wie das obengenannte, ist *die Theorie des Bleiakkumulators* von *F. Dolezalek*,[1] das ebenso wie jenes den Vorzug hat, einen auf dem betr. Gebiet bahnbrechenden Forscher zum Verfasser zu haben. In mustergültiger Weise hat der Verf. alles, was wir von der Theorie wissen, zusammengestellt. Es wird in dem Buche gezeigt, dass der Bleiakkumulator ein im Sinne der Gleichung



$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

1) Verlag von Knapp, Halle 1901.

vollkommen reversibles Element ist, dass die Vorgänge in ihm sowohl mit der thermodynamischen wie der osmotischen Theorie vollkommen in Einklang stehen, dass kaum ein anderes Element eine so sichere Bestätigung dieser Theorien zu liefern im Stande ist, überhaupt wohl kein anderes Element ein so ausgiebiges Studiumobjekt für den physikalischen Chemiker ist, wie der Bleiakkumulator. Der Fachmann wird in dem Buche alles finden, was er von der Theorie der Akkumulatoren wissen möchte, und ein Theil dieses Wissenswerthen entstammt der eigenen Experimental- und Gedankenarbeit des Verfassers. Wegen einiger noch nicht anderweitig veröffentlichter Einzelheiten muss auf das Kapitel über die Theorie der Akkumulatoren verwiesen werden. Ref. kann sich den zahlreichen sehr günstigen Beurtheilungen des Buches in in- und ausländischen Zeitschriften vollkommen anschliessen.

Das kleine, in gemeinverständlicher Form die Wirkungsweise, Leistung und Behandlung der Akkumulatoren behandelnde Büchlein von K. Elbs, Die Akkumulatoren,[1] ist in dritter Auflage erschienen. Eine Besprechung des Buches ist überflüssig, da es zu bekannt ist; die Thatsache, dass es schon in dritter Auflage erschien, spricht genügend für dasselbe.

Eine dritte wichtige Neuerscheinung, ebenfalls von einem auf dem betr. Gebiete maassgebenden Verf., ist das Buch: Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Messtechnik von W. Jaeger.[2] Bekanntlich ist dies für die Technik und Wissenschaft gleich unentbehrliche Normalinstrument in der physikalisch-technischen Reichsanstalt, dessen Angehöriger der Verf. ist, nach allen Richtungen hin eingehend durchgearbeitet worden, und dies Buch bildet eine systematische Darstellung der Erfahrungen der Reichsanstalt. Eine besondere Empfehlung des trefflichen Buches dürfte unnöthig sein.

Ein Buch, von J. Zacharias,[3] Die Akkumulatoren, ist in zweiter Auflage erschienen. Die Stärke des über 700 Seiten enthaltenden Werkes ist die reichhaltige Sammlung technischer Erfahrungen, die ganz erhebliche Schwäche aber der theoretische Theil des Buches. Wenn man in einer Atomgewichtstabelle des Jahres 1901 findet O = 15,960, Sc = 44,000, U = 240,000, Y = 90,000, Os = 195,00 und darüber die Ueberschrift „Neuere sogenannte Atomgewichte", ferner wenn man in einer anderen Tabelle folgende Werthigkeiten verzeichnet findet: Al = 4, Ce = 4, Cr = 4 und 6, Fe = 2, 4, 6, J = 1,

1) Verlag von Barth, Leipzig 1901.
2) Verlag von Knapp, Halle 1901.
3) Verlag von Costenoble, Jena 1901.

3, 5 und 7, C = 2 und 4 etc., so ist das mehr, als selbst das anspruchloseste Gemüth vertragen kann. Dass „die Wiedervereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff 1,49 Volt Spannung erzielt", war dem Ref. ebenso unbekannt, wie dass Ozon die Ursache ist, dass die Anfangsspannung des geladenen Akkumulators 2,25 Volt beträgt. Wegen der sehr vielen sonstigen Versehen muss auf die Besprechung in der Zeitschrift für Elektrochemie verwiesen werden.[1]

Als weitere Neuerscheinung in der Elektrochemie ist zunächst ein Buch von E. Jordis,[2] Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen, zu nennen, das die galvanotechnischen Verfahren vom Standpunkt der neueren Theorien betrachtet. Das Buch enthält eine grosse Anzahl von Hinweisen auf Themata, die noch der Bearbeitung harren, worin sich zeigt, ein wie dankbares wissenschaftliches Arbeitsgebiet die Galvanoplastik ist. Die Behandlung des Stoffes ist im Allgemeinen sachgemäss; es finden sich jedoch hier und da Ansichten vertreten, denen die meisten Leser kaum beipflichten würden, z. B. eine Erklärung über die Bildung des Zinkschwamms etc.

R. Lorenz hat ein Elektrochemisches Praktikum[3] verfasst, in welchem er den von ihm selbst ausgearbeiteten Unterrichtsplan für das elektrochemische Institut in Zürich niedergelegt hat. Da aus dem genannten Institut eine Reihe schöner Untersuchungen hervorgegangen ist, so geht man mit der Erwartung an das Buch, etwas Vorzügliches zu finden. Ref. möchte nicht sagen, dass seine Erwartungen vollständig getäuscht seien, aber sie sind auch nicht vollkommen erfüllt. Vieles hätte gänzlich fehlen oder gekürzt werden, der freiwerdende Platz für anderes benutzt werden dürfen. Ersteres ist der Fall für die Abbildungen und Erklärungen der Klemmschrauben, die eingehende Beschreibung eines Uppenborn-Galvanometers (was ist übrigens ein galvanometrisches Voltmeter oder ein Chemometer? Verf. meint wahrscheinlich damit ein Galvanometer, dem man durch Anbringung eines Nebenschlusses zur Würde eines Voltmessers verhelfen kann). Gekürzt konnte werden die drei Seiten lange Beschreibung der Herstellung eines Graphitwiderstandes (S. 140), auch die Beschreibung eines sehr komplizirten Elektrodenhalters. Die ganze Ueberführungsmessung nimmt eine Seite ein; dort ist ein Apparat vorgeschlagen, der an Einfachheit Hervorragendes leistet und dessen Herstellung eingehend beschrieben wird (Akkumulatorglas mit zwei

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. S. 189.
2) Verlag von Knapp, Halle 1901.
3) Verlag von Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1901.

eingekitteten Thonplatten). Die Anweisung für den Versuch ist sehr lakonisch: man fülle das Gefäss, elektrolysire möglichst kurze Zeit und führe „die betreffenden zur Bestimmung der Ueberführungszahl nothwendigen analytischen Bestimmungen aus"; wie, was, warum, darüber erfährt der Leser nichts. Ref. glaubt nicht, dass ein Student nach dieser Anweisung, besonders mit dem Apparat es zu einer Ueberführungszahl bringt (S. 187). Mit Interesse hat Ref. Kenntniss davon genommen, was ein „Antiphon" ist. Es ist ein aus Hartgummi zu drehender oder aus Glas zu blasender Stift, der in das andere Ohr gesteckt werden kann, wenn das eine in ein Telephon horcht. Abgesehen von diesen Kleinigkeiten, kann Ref. jedem Laboratoriumsvorstand, der zur Aufstellung eines eigenen Unterrichtsprogramms keine Zeit, Lust oder kein Geschick hat, das Buch empfehlen. Es enthält viele praktische Winke, die manchem Leser sehr willkommen sein werden.

Von den bedeutungsvollen Neuerscheinungen auf den der Elektrochemie am nächsten verwandten Gebieten, der Chemie, Physik und Mathematik, müssen wir uns hier auf eine kurze Charakteristik beschränken. Eingehendere Besprechungen sind in der Zeitschrift für Elektrochemie erschienen.

Für die Physik ist zunächst die 9. Auflage des alten Leitfadens von F. Kohlrausch zu nennen, der seinen Titel in ein Lehrbuch der praktischen Physik geändert hat.[1] Der alte Leitfaden hatte im Verlauf seiner Auflagen seine ursprüngliche Tendenz, ein Hülfsbuch für praktische Physik dem Studirenden zu sein, eingebüsst, wodurch sich allmählich ein Bedürfniss nach einem kürzeren Leitfaden bemerklich machte. Diesem Bedürfniss half Kohlrausch durch die Herausgabe des „kleinen Leitfadens" ab.[2] Nun konnte der grosse Leitfaden, der inzwischen vergriffen war, auf seinem Entwicklungsgange zu einem Lehr- und Nachschlagebuch für den älteren Physiker den letzten Schritt thun. Die neue Auflage ist demgemäss eine stark vermehrte, und zwar erstreckt sich die Vermehrung vorzugsweise auf physikalisch-chemisches und elektrochemisches Gebiet, so dass das Buch für den Elektrochemiker noch unentbehrlicher geworden ist, wenn das überhaupt noch möglich war.

M. Rudolphi[3] hat eine Einführung in das physikalische Praktikum verfasst, die die physikalischen Messmethoden nicht voll-

1) Verlag von Teubner, Leipzig-Berlin 1901.
2) S. Jahrb. 7. 10.
3) Verlag von Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1900.

ständig, sondern von ihnen nur die einfachsten und am häufigsten wiederkehrenden so ausführlich bringt, dass der Anfänger sich mit Beistand des Buches auch ohne denjenigen eines Lehrers behelfen kann. Da das Thema in einwandfreier Weise behandelt wird, kann das Büchlein empfohlen werden.

Von dem Werke Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik,[1] nach Riemanns Vorlesungen von H. Weber bearbeitet, ist der 2. Band erschienen.[2] Derselbe enthält die mathematische Behandlung der Wärmeleitung, der Elasticitätstheorie, der elektrischen Schwingungen und der Hydrodynamik.

Einen reichen Zuwachs hat die Bücherei der Chemie und physikalischen Chemie erhalten.

Die Grundlinien der anorganischen Chemie von W. Ostwald[3] stehen dem Ref. nicht zur Verfügung, so dass er sich eines eigenen Urtheils über das Buch enthalten muss. Die Ansichten über den Werth des Buches gehen sehr auseinander. Der Verf. hat hier denselben Grundsatz verfolgt, dessen Zweckmässigkeit wir schon bei der Besprechung seiner Allgemeinen Chemie[4] bezweifelten, nämlich die Chemie möglichst ohne Hypothesen darzustellen. Auch scheint Verf. in der Wahl der zur Erläuterung herangezogenen technischen Fragen nicht vorsichtig genug gewesen zu sein.

Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie von demselben Verf. haben im Berichtsjahre ihre 3. Auflage erlebt.[8] Das Buch hat zweifellos einen hohen didaktischen Werth, insofern es mit Erfolg die so zahlreichen Einzelthatsachen der analytischen Chemie unter allgemeine physikalisch-chemische Regeln zu ordnen bestrebt ist. Kaum ein anderer Zweig der reinen Chemie hat so eklatant die Fruchtbarkeit der neueren Theorien der Lösungen erwiesen, als die analytische Chemie. Dieses Darstellungsprinzip hat gemeinsam mit dem grossen didaktischen Talent des Verf. ein Buch geschaffen, dessen eifriges Studium dem Analytiker nicht genug empfohlen werden kann.

Ueberall bekannt in Elektrochemikerkreisen dürften die schönen Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie von J. H. van't Hoff[5] sein. Dieselben sind jetzt im Begriff, in 2. Auflage zu erscheinen. Das erste Heft, Die chemische Dynamik,

1) Jahrb. **7**. 10.
2) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1901.
3) Verlag von Engelmann, Leipzig 1901.
4) Jahrb. **6**. 4.
5) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

enthaltend die beiden Kapitel „Das chemische Gleichgewicht" und „Die Reaktionsgeschwindigkeit", ist bis jetzt erschienen. Die neue Auflage steht uns nicht zur Verfügung. Sie soll sich gegen die vorige fast nicht geändert haben.

Mit dem eben genannten Buche hat das Buch Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre von W. H. Bakhuis Roozeboom[1] den Vorzug gemeinsam, dass kein anderer, als gerade der Verf. so berufen ist, das Buch zu schreiben, weil der Verf. einen bedeutenden und bahnbrechenden Antheil zu der Entwicklung des Gegenstandes geliefert hat. Das Buch beginnt mit einer wohlgelungenen und leichtverständlichen Darstellung der nicht ganz leicht allgemeinverständlich darstellbaren Gibbs'schen Phasenlehre, und behandelt in dem vorliegenden ersten Theil die Systeme aus einer Komponente. Verf. hat mit grosser Sorgfalt alles Material zusammengetragen, was für die Phasenchemie von Bedeutung ist, und an der Hand reichlicher Kurvenzeichnungen in anregender Form durchgesprochen.

Ueber das Lehrbuch der anorganischen Chemie von H. Erdmann[1] kann man sehr verschiedener Ansicht sein. Ref. hat das Buch von Chemikern alter Schule oft loben hören, und wenn es kein Massenwirkungsgesetz, keine osmotische und keine Dissociationstheorie gäbe, so würde man das Buch, abgesehen von einigen thatsächlichen Versehen, wohl zu den besten Lehrbüchern der Chemie rechnen können. Denn die Darstellung des chemischen Thatsachenmaterials, der Anwendung des Erkannten im täglichen Leben und in der Technik ist in genanntem Sinne als vorzüglich gelungen zu erklären. Der Verf. scheint aber einer der radikalsten Gegner der neueren theoretisch-wissenschaftlichen Chemie zu sein. Dass er der Dissociationstheorie vollständig ablehnend gegenübersteht, hat er mit nicht vielen, aber doch einigen tüchtigen Chemikern gemeinsam, dass er aber auch das theoretisch so sicher fundirte und experimentell so oft bestätigte Massenwirkungsgesetz gänzlich verachtet, darin dürfte er wohl völlig allein dastehen. Man sieht, dass den Lichtseiten des Buches ganz erhebliche Schattenseiten gegenüberstehen, und dass dasselbe für einen Elektrochemiker, der ohne die Dissociationstheorie und das Massenwirkungsgesetz schlechterdings nichts anfangen kann, nicht brauchbar ist.

Die Allgemeine Thermodynamik und Kinetik der Körper von B. Weinstein[1] liegt im ersten Bande vor. Verf. ist der Ansicht,

---

1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1901.

dass die Thermodynamik in der Chemie ohne Anwendung kinetischer Anschauungen nicht gut erschöpfend behandelt werden kann, und baut sein Lehrgebäude unter gleichzeitiger Benutzung beider auf. Für den Lernenden ist diese Darstellungsweise durchaus rathsam, denn derselbe kann die kinetische Betrachtungsweise nicht entbehren; für die Forschung dagegen sollte man die Thermodynamik mit keiner Hypothese verschmelzen, denn sie muss das Gletscherseil bleiben, das die chemische Theoretik vor dem Ausgleiten und Hinabfallen in das Gebiet vager Spekulationen bewahrt, und muss deshalb hypothesenfrei bleiben. Trotzdem kann das Werk als ein sehr guter Führer auf dem sich so sehr verbreiternden Gebiet der chemischen Thermodynamik angesehen werden.

Zur Erlernung der physikalisch-chemischen Anfangsgründe kann das Buch von Ch. M. van Deventer, Physikalische Chemie für Anfänger, empfohlen werden, welches in zweiter, von E. Cohen besorgter Auflage erschienen ist. Der geringe Umfang des Buches von 10 Bogen macht natürlich eine erschöpfende Darstellung unmöglich, die Auswahl ist aber im Allgemeinen geschickt, so dass das Buch seinen im Titel gegebenen Zweck vollkommen erfüllt. Die Elektrochemie ist allerdings recht stiefmütterlich behandelt worden, so fehlt das für den Elektrochemiker wichtigste Kapitel, Reaktionsfähigkeit und Stromerzeugung, gänzlich.

Es mag an dieser Stelle ein Vortrag von G. Bredig, Ueber die Chemie der extremen Temperaturen,[2] erwähnt werden, der für jeden Chemiker, besonders auch für den Metallurgen von grossem Interesse ist. Verf. behandelt die Methoden der Erzeugung hoher und tiefer Temperaturen und knüpft daran eine erschöpfende Betrachtung der Anwendung chemischer Theorien, besonders der Thermodynamik auf die Vorgänge bei diesen Temperaturen. Sorgfältige Literaturangaben machen das interessante Büchlein besonders werthvoll.

Für die mathematische Chemie ist ein Buch von J. J. van Laar zu nennen, Lehrbuch der mathematischen Chemie,[3] welches von einer grundlegenden Funktion, dem Planck'schen Potential, ausgehend, zunächst eine thermodynamische Einleitung, sodann Anwendung auf spezielle Fälle giebt. Das Buch setzt gründliche mathematische Vorbildung voraus. Die Anwendung beschränkt sich auf

1) Verlag von Engelmann, Leipzig und Looy, Amsterdam 1901.

2) Verlag von Hirzel, Leipzig 1901.

3) Verlag von Barth, Leipzig 1901.

die Gleichgewichts- und Phasenlehre; die chemische Kinetik sowie das für unsere Wissenschaft Wichtigste, die Elektrochemie, ist nicht behandelt, so dass für den Elektrochemiker, der sich mit der mathematischen Seite seiner Wissenschaft eingehend vertraut machen möchte, andere Bücher mehr zu empfehlen sein dürften.

Für die speziell analytischen Bücher verweise ich auf das Kapitel Elektroanalyse. Stärke und Preis der vorstehend besprochenen Bücher, letzterer, soweit mir bekannt, sind in der Bücherschau am Schluss des Jahrbuches mitgetheilt.

Apparate und Methoden.

Voltameter. — Ein Knallgasvoltameter mit Nickelelektroden und Baryumhydroxydlösung als Elektrolyt beschreibt F. C. G. Müller.[1] Um Temperaturschwankungen möglichst zu vermeiden, stellt er das Instrument in Wasser. Die beiden die Platinelektrode führenden Arme laufen in Dreiweghähne aus, die das Gas entweder in den Messcylinder oder in die Luft ausströmen lassen. Das Instrument ist mit einer automatischen Vorrichtung zur Reduktion auf Normaldruck und Normaltemperatur versehen.

Naber giebt in einer längeren Arbeit über elektrische Einheiten eine Form des Knallgasvoltameters an, die Neues nicht bietet. Er streicht das Knallgasvoltameter gegen alle anderen Instrumente gleichen Zwecks, z. B. das Silbervoltameter, heraus, die es an Genauigkeit (?) und Bequemlichkeit weit überträfe.

Für das Kupfervoltameter schlägt W. K. Shepard[2] eine konzentrirte (1,2 sp. Gew.) Kupfersulfatlösung vor, die 1 St. lang bei 100° mit Kupfer digerirt, und mit einer Spur Ammoniumchlorid versetzt ist. Die Voltameter enthalten drei Anoden- und zwei Kathodenplatten von 10—20 cm Grösse. Die Kanten sind abgerundet und sorgfältig polirt. Man soll die Platten nur möglichst kurze Zeit mit der Luft in Berührung lassen, damit sie nicht oxydirt werden. Das lässt sich am besten vermeiden, wenn sie schnell in schwach schwefelsäurehaltiges Wasser getaucht, darauf mit Wasser gewaschen und über der Flamme getrocknet werden. Man kann mit dem Apparat erheblich grössere Stromdichten, zwei- bis dreifach, anwenden, als mit den gewöhnlichen Lösungen, ohne allzugrosse Fehler befürchten zu müssen. Zwischen 20 und 40° ist die Temperatur ohne merklichen

1) Zeitschr. f. physikal. und chem. Unterricht **14**. 140—143 (1901).

2) Elektra **6**. 167 (1900).

3) Journ. of science **12**. 49—56 (1901).

Einfluss. Das Voltameter soll sich gut zur Kalibrirung von Strommessern eignen, da sich eine Genauigkeit von 1‰ erreichen lasse.

Von Bedeutung für das Kupfervoltameter ist eine Arbeit von E. Abel, Ueber das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles.[1] Verf. behandelt das Gleichgewicht zwischen den verschiedenwerthigen Ionen desselben Metalles theoretisch und knüpft daran Experimentaluntersuchungen über Quecksilber- und Kupfersalzlösungen, um aus letzteren Schlüsse auf das Kupfervoltameter zu ziehen, die durch Versuche mit diesem Instrument belegt werden. Verf. findet im Gegensatz zu Shepard (voriges Referat), dass sich aus Kupfersulfatlösungen, die bis zum Gleichgewicht mit Kupfer behandelt sind, stets weniger Kupfer ausscheidet, als dem Aequivalent des zweiwerthigen Kupfers entspricht. Verf. meint, dass sich bei schwachen Stromdichten dem rein elektrolytischen Vorgang ein Lösungsvorgang superponirt, vielleicht dadurch hervorgerufen, dass die Schwefelsäure reduzirt wird, und zu einer stärkeren Komplexbildung der Cuproionen, als sie nachweislich (s. Kapitel Elektr. Energie) in jeder Cuprosulfat enthaltenden Lösung stattfindet, Anlass giebt. Dadurch wird aber das Gleichgewicht zwischen Cupri- und Cuproionen gestört, und es muss Kupfer zur Aufrechterhaltung desselben nachgelöst werden. Wenn man nämlich eine mit Kupfer ins Gleichgewicht gebrachte Kupfersulfatlösung, die also Cupri- und Cuproionen enthält, elektrolysirt, so müssten die beiden Ionenarten gleichzeitig, ihrer Konzentration und Haftintensität entsprechend ausfallen, es müsste der Niederschlag also schwerer sein, als dem Aequivalent des zweiwerthigen Kupfers entspricht. Das ist nun nicht der Fall, sondern in verdünnten Cupri-Cupro-Lösungen ist der Niederschlag dem Faraday'schen Gesetz, angewandt auf Cupri, gleich, in konzentrirten geringer. Aus der Gleichheit schliesst der Verf., dass in verdünnten Lösungen der Cuproionen sehr wenige vorhanden sind, weil das Cuproion in ein komplexes Ion eingetreten ist. Bei konzentrirteren Lösungen nimmt Verf. Nebenreaktionen an, wie oben angegeben. Wegen der Wichtigkeit des Kupfervoltameters als Messinstrument sei der Gang der interessanten Untersuchung etwas ausführlicher skizzirt.

Als Lösung für die Versuche wurde eine Kupfersulfatlösung benutzt, die durch längere Berührung mit Kupfer sich gemäss der Gleichung



$$Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$$

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 26. 361—437 (1901).

ins Gleichgewicht gesetzt hatte. Zu dem Zweck wurde die Lösung vor dem Versuch mit einem Kupferstab digerirt, entweder in dem Gefäss selber, oder in einem anderen, von dem sie in das Elektrolysirgefäss gebracht wurde. Es wurde darauf gesehen, dass die Lösung nicht mit Luft in Berührung kam; deshalb wurde Wasserstoff eingeleitet, der zugleich die Durchmischung der Lösung besorgte. Die Lösung wurde sauer gehalten, um Hydrolyse des Cu_2SO_4 zu verhindern. Als Kathode diente ein sorgfältig gereinigtes Kupferblech, mit Wasserstoff behandelt, und zwischen Wägung und Elektrolyse in einer Wasserstoffatmosphäre gehalten. Anodenplatten waren aus Elektrolytkupfer. Die ersten Versuche gaben ein zu kleines Gewicht des kathodisch gefällten Kupfers, etwas besser wurden die Resultate, wenn das Gleichgewicht durch Auskrystallisiren von Kupfer aus einer an Cuproionen übersättigten Lösung hergestellt wurde. Das ist leicht zu erreichen, wenn man die Lösung heiss mit Kupfer digerirt, und dann abkühlen lässt, da sich bei höherer Temperatur das Gleichgewicht mehr im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts verschiebt. Der Versuch mit einer Kathodenstromdichte von 0,01 Amp./qdm ergab aus einer Lösung, die in Bezug auf Schwefelsäure normal war, in 112 Stunden bei den $CuSO_4$-Konzentrationen

$$\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}} \quad 0{,}00255 \quad 0{,}0100 \quad 0{,}0501 \quad 0{,}162 \quad 0{,}500 \quad 0{,}9907$$

statt der nach Faraday's Gesetz aus dem Silbervoltameterniederschlage für zweiwerthiges Kupfer berechneten 0,2543 g die Mengen

Gramm 0,2540 0,2512 0,2472 0,2447 0,2433 0,2385,

also aus verdünnten Gleichgewichtslösungen etwas, aus konzentrirteren bis 6,4 % zu wenig. Nach dem Vorschlage Försters wurde nun, um Diffusion und einen Reststrom durch Aufladen der $Cu^{\cdot}$-Ionen an der Anode zu $Cu^{\cdot\cdot}$ und Abladen von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ an der Kathode zu vermeiden, mit Diaphragma gearbeitet. Die Resultate waren besser, aber immer noch zu gering. Ein Diaphragma wirkt also günstig auf die Ausbeute. Bei diesem und den folgenden Versuchen wurde auch die Abnahme der Anode gewogen; durch vorheriges Waschen mit Wasser und Alkohol wird die Schlammbildung an derselben vermieden, und sie löst sich glatt auf.

Wenn die durch die Elekrolyse auftretenden Konzentrationsänderungen die Störung hervorbringen, so müssten die Fehler mit geringer Stromdichte kleiner werden, da dann die Konzentrationsverschiedenheiten geringer sind. Das war nicht der Fall: zwar hatte sich bei 0,004 Amp./qdm an der Anode die auf $Cu^{\cdot\cdot}$ bezogene äqui-

valente Menge aufgelöst, der Kathode fehlten aber 31 % Cu. Die Erniedrigung der Stromdichte vergrössert also den Kathodenfehler. An der Anode dürften $Cu^{\cdot}$-Ionen mit in Lösung gegangen sein, aber in unwägbarer Menge.

Gelöster Wasserstoff unterhält einen merklichen Reststrom.[1] Um die dadurch hervorgerufenen Stromverluste zu eliminiren, wurde sorgfältig, insbesondere von Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen gereinigter Stickstoff zum Fernhalten der Luft und zum Rühren eingeleitet. Das Voltameter enthielt nun ein Kathoden- und zwei Anodenbleche, sowie einen Kupferstab oder -blech, an welchem eventuelle Lösungsvorgänge kontrollirt werden sollten, und der der Strombahn fern stand. Die Kathodenzunahme fiel zu gering, die Anodenabnahme zu hoch aus, auch das Kontrollkupfer verlor an Gewicht, wenig wenn es in Stabform, sehr viel mehr wenn es in Blechform, also mit grösserer Oberfläche vorhanden war. So ergab ein Versuch aus 1n. H_2SO_4, 0,1n. $CuSO_4$ mit 0,001 Amp./qdm bei einer etwa 12 St. dauernden Elektrolyse eine Kathodenzunahme von 0,0074 g, Anodenabnahme von 0,0742 g, während die Strommenge, berechnet aus dem Silbervoltameter, 0,0341 g Cu äquivalent war; das Kontrollblech hatte 0,0063 g Cu abgenommen. Es waren also bei diesem, allerdings mit möglichst ungünstigen Umständen angestellten Versuch im Ganzen 0,0731 g Cu ohne Strom in die Lösung gegangen. Es findet also offenbar ein Lösungsvorgang statt, und zwar, wie weitere Versuche zeigten, hauptsächlich an der Kathode (wegen des dort nascirenden Cu), nach der Gleichung $Cu + Cu^{\cdot\cdot} = 2 Cu^{\cdot}$, der in der vorher mit Cu ins Gleichgewicht gebrachten Lösung nur möglich ist, wenn die Elektrolyse das Gleichgewicht stört. Da höhere Schwefelsäurekonzentration den Fehler erhöht, so ist vermuthlich Reduktion der Schwefelsäure zu schwefliger und unterschwefliger Säure, welche beide farblose Cuprosalzlösungen bilden, das Cuproion also wahrscheinlich in ein komplexes Ion einschliessen, die Ursache des Fehlers. Dieser Vorgang findet im Anfang der Elektrolyse am schnellsten statt, der Fehler ist also in gebrauchten Lösungen kleiner als in ungebrauchten, ganz wie beim Silbervoltameter.[2] Aus alledem und noch weiteren Versuchen geht aber hervor, dass die An- oder Abwesenheit von Cuproionen in der Cuprisulfatlösung keinen nennenswerthen Einfluss auf die Angaben des Kupfervoltameters hat.

Schliesslich wurden Versuche mit allen Vorsichtsmaassregeln, die sich aus der Arbeit als nothwendig ergeben hatten, angestellt, und

1) Vergl. Jahrbuch 4. 80.
2) Vergl. Jahrbuch 5. 29.

es ergab sich eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen dem Faraday'schen Gesetz und dem Versuch. Verf. kommt deshalb in Uebereinstimmung mit Förster zu dem Resultat, dass das Kupfervoltameter bei Einhaltung gewisser Vorschriften auch für geringe Stromdichten zu einem recht genauen und verlässlichen Messinstrument wird. Trennung der Elektroden zur Verhinderung der Diffusion (also ein Diaphragma), Ausschluss von Luft, Durchsendung eines schwachen Stromes durch den Elektrolyten vor der eigentlichen Messung, eine im Vergleich zum Kupfersulfatgehalt nicht zu starke Säurekonzentration, niedrige Versuchstemperatur (letzteres ebenfalls durch Versuche nachgewiesen) sind Faktoren, die alle im günstigen Sinne wirken.

W. Pfanhauser hat sich ein Instrument, genannt die voltametrische Waage,[1] patentiren lassen, an welchem wenig Neues zu entdecken ist. Er wünschte für galvanoplastische Arbeiten ein Voltameter zu haben, das nach Durchgang einer gewissen Menge Strom selbstthätig den Strom abstellt. Er bringt die Kupfervoltameterkathode an einen Waagebalken und beschwert den andern mit einer Last, die gleich der Kupfermenge ist, die durch die gewünschte Strommenge abgeschieden wird. Ist genug Strom geflossen, d. h. die Kathode schwer genug, so kippt die Waage, öffnet dabei den Strom und schliesst eine elektrische Klingel. Pfanhauser hat vielleicht den Gedanken zuerst ausgesprochen, dass man das Kippen der Waage zum Oeffnen eines Stromes, den ganzen Apparat aber für galvanoplastische Zwecke benutzen kann; im übrigen ist der Apparat schon vor ihm mehrfach beschrieben worden. Darauf macht P. Ferchland in einer Arbeit Automatische Voltameter[2] aufmerksam und beschreibt ein Patent von Edison,[3] das einen ganz ähnlichen Apparat betrifft. Bei der Gelegenheit wird an einen Elektricitätszähler von Edison[4] erinnert, der allerdings sich für grösseren Betrieb nicht bewährt hat, dessen originelle Idee aber der Vergessenheit entrissen zu werden verdient. Knallgas wird unter einer wassergefüllten Glasglocke entwickelt, so dass der Auftrieb des Gases die Glocke hebt. Ist eine bestimmte Menge Knallgas entwickelt, und hat die Glocke infolgedessen eine bestimmte Höhe erreicht, so schliesst sie einen Strom, der in dem Knallgas Funken erzeugt, so dass es explodirt.

1) D. R.-Pat. Nr. 120843, beschr. von dem Erfinder in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 923 (1901).

2) Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 977 (1901).

3) D. R.-Pat. Nr. 16661 (1880).

4) D. R.-Pat. Nr. 17921 (1881).

Die Glocke füllt sich wieder mit Wasser und das Spiel beginnt von Neuem. Ein Zählwerk verzeichnet die Anzahl der Explosionen. — Ein Apparat, der die niedergeschlagene Metallmenge, wegen des grossen Aequivalentes praktisch Quecksilber, während der Elektrolyse zu wägen gestattet, ist übrigens auch von dem Referenten beschrieben.[1] — W. Pfanhauser sucht die Patentfähigkeit seines Apparates zu vertheidigen,[2] was ihm nach Ansicht des Ref. aber mislingt.

Die elektrolytischen Elektricitätszähler sind im Allgemeinen nur für schwache Ströme brauchbar und müssen deshalb für stärkeren Stromverbrauch in Nebenschluss zu einem passenden Widerstand geschaltet werden, müssen dann aber natürlich selber einen konstanten Widerstand haben. J. R. Dick[3] beschreibt eine von Wright erdachte Nebenschlussvorrichtung und einen dafür bestimmten Quecksilberzähler, ebenfalls von Wright erfunden. Fig. 1 zeigt den Apparat. Der Platinkonus B ist Kathode. Das an ihm abgeschiedene Quecksilber fliesst durch den Trichter F in das mit einer Skala versehene Rohr E. Erreicht das Quecksilber in dem Rohr eine gewisse Höhe, so tritt es in das Nebenrohr über, welches dann als Heber wirkt und das Rohr E auf den Boden des Instrumentes entleert. An der Skala am Boden misst man, wie oft die Entleerung stattgefunden hat, und an der Skala am Heberrohr das dort befindliche Quecksilber; aus den beiden Quecksilbervolumina kann man die hindurchgegangene Strommenge bestimmen. Das Anodenquecksilber liegt über der Kathode und bildet einen Ring, der infolge der Speisevorrichtung D immer

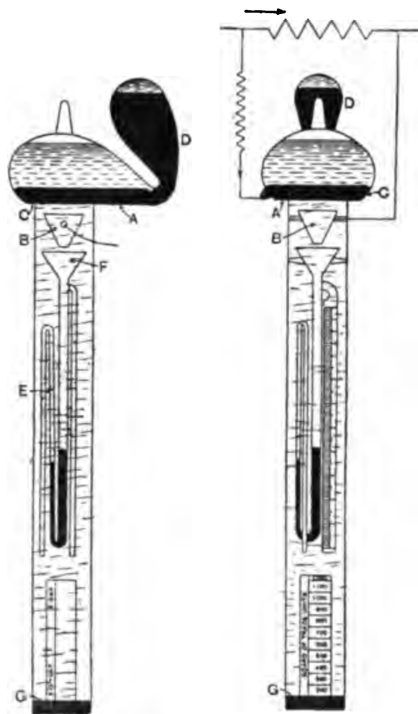


Fig. 1. Fig. 2.

1) Jahrb. 4. 23.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1070 (1901).

3) Electrician 27; Elektrotechn. Anz. 18. 3143.

bis zum Rand gefüllt bleibt. Dadurch wird die Entfernung zwischen Kathode und Anode, also auch der Widerstand konstant gehalten: ausserdem, und das ist der Grund, weshalb die Anode oben liegt, steigt die verdünnte Kathodenlauge auf und mischt sich mit der konzentrirteren Anodenlauge, so dass auch keine Konzentrationsverschiedenheiten eintreten können. Ist das Quecksilber in der Speisekammer *D* verbraucht, diese also mit Elektrolyt gefüllt, so dreht man einfach das Instrument um und lässt *D* wieder voll Quecksilber laufen. Das ist aber nur selten nöthig, vielleicht 1—2 mal jährlich. Bei Fig. 2, die die um 90° gedrehte Fig. 1 darstellt, sind die Nebenschlussvorrichtungen angedeutet. Der Elektrolyt, salpetersaures Quecksilberoxydul, hält sich unverändert, da der ganze Apparat geschlossen ist, also keine Luft zutreten kann. Der Zipfel oben auf dem Hut deutet die Stelle an, wo der Apparat zugeschmolzen ist. Ein Apparat hielt z. B. bei 5 Amp. 1000 Stunden aus, ohne umgedreht zu werden, d. h. bei einem Betrieb von 5—10 Lampen und 2,75 Stunden täglicher Brenndauer 1 Jahr. Nach 5 Jahren wurde er untersucht und ganz unverändert befunden.

Strommesser. — In der Zeitschrift l'Éclairage électrique[1] hat H. Armagnat eingehende Betrachtungen über die modernen Messinstrumente veröffentlicht; seine Erfahrungen über dieses Gebiet hat er dann zu einem grösseren Werk: Instruments et méthodes de mesures électriques industrielles[2] zusammengestellt, welches Interessenten empfohlen werden kann.

G. Kümmell[3] hat Untersuchungen über d'Arsonval-Galvanometer angestellt, um die Bedingungen für die grösste Empfindlichkeit der d'Arsonval-Galvanometer festzulegen, die sich immer mehr einbürgern, weil die Strommesser mit beweglichen Stromrahmen unempfindlich gegen äussere, durch Starkstromanlagen verursachte Störungen sind. Die Arbeit schliesst sich an die theoretischen Erwägungen von des Coudres[4] an. Es werden untersucht und abgebildet die Instrumente Carpentier, Elliot Brothers, Edelmann, Hartmann u. Braun und Siemens u. Halske. Verf. fand zunächst, dass diejenigen Instrumente die grösste Empfindlichkeit haben, die die kleinste Windungsfläche besitzen, in Uebereinstimmung mit der von ihm aufgestellten Formel. Die Abhängigkeit von der Feldstärke

1) **29**. 263, 345, 417 (1901).
2) Verlag von C. Nand, Paris 1902.
3) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 745—750 (1901).
4) Jahrb. **4**. 13 (1897).

wurde an einem Instrument von Siemens u. Halske bestimmt, in welchem der permanente Magnet durch einen Elektromagneten ersetzt war. Die Empfindlichkeit auf Ampere wächst ziemlich proportional der Feldstärke, zugleich wächst aber auch der Widerstand mit zunehmender Feldstärke, wenn der Widerstand so gewählt ist, dass das Instrument aperiodisch ist. Daraus ergiebt sich, dass die Spannungsempfindlichkeit, die ja für den Gebrauch maassgebend ist, mit wachsender Feldstärke sich asymptotisch der Null nähert und bei einer gewissen Intensität ein scharf ausgeprägtes Maximum besitzt. Daraus lassen sich Vorschriften für die Wahl der Feldstärke bei gegebenem Widerstande ableiten, um das Instrument bei Aperiodicität möglichst empfindlich zu machen.

Der Gebrauch der Differentialgalvanometer wird von C. W. S. Crawley ganz besonders empfohlen.[1] Verf. bespricht solche Instrumente, ohne aber wesentlich Neues vorzubringen.

Ueber Wechselstrominstrumente, wie sie von der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft in den Handel gebracht werden, äusserte sich G. Benischke in einem Vortrag.[2] Es werden Schalttafelinstrumente beschrieben, die auf dem Prinzip der elektrodynamischen Schirmwirkung beruhen, von der Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung sowie von der Kurvenform nahezu unabhängig, von der Polwechselzahl aber abhängig sind, ferner magnetisch gedämpfte Laboratoriumsapparate, dynamische Zeigerinstrumente. Bei letzteren weichen die Angaben sehr wenig von einander ab, wenn man vom Gleichstrom zum Wechselstrom bis zu 50 Perioden übergeht. Wechselstrompräcisionsinstrumente der A. E. G., den oben genannten Laboratoriumsapparaten sehr ähnlich, sind sowohl von der Kurvenform, wie von der Wechselzahl unabhängig.

F. Dolezalek[3] hat sein Quadrantelektrometer sehr vereinfacht. Er hat die Anwendung einer Trockensäule[4] als Nadelachse verlassen, und kehrt zu der Stromzuführung von aussen zurück. Als Zuleitung zwecks Ladung der Nadel dient der Aufhängequarzfaden der Nadel, der durch Eintauchen in Calciumchlorid hygroskopisch gemacht ist. Wird die Nadel mit einem Akkumulator geladen, so hat das Instrument eine Empfindlichkeit von $4-5 \times 10^{-5}$ Volt pro 0,1 Skalentheil. Das Instrument kostet nur 80 Mark.[5]

1) Electrician **47**. 143 (1901).

2) Verh. der Gesellsch. Naturf. u. Aerzte **42**. 36—39 (1900).

3) Verh. der Physik. Gesellsch. **3**. 18—22 (1901).

4) Jahrb. **3**. 50 und **4**. 14.

5) Zu beziehen von Mechaniker Bartels in Göttingen.

Die Benutzung einer Waage für galvanometrische Zwecke ist bereits verschiedentlich empfohlen worden. Zuerst hat wohl A. C. Becquerel[1] einen derartigen Apparat vorgeschlagen, der einfach darauf beruhte, dass ein senkrecht hängender Magnet in eine Spule gezogen wurde, und diese Anziehung durch Gewichte auf dem anderen Waagebalken kompensirt wurde. Lippmann ersetzte nun diese gewöhnliche Waage durch die viel empfindlichere Drehwaage und erhielt so ein sehr empfindliches völlig astatisches Galvanometer.[2] Der Waagebalken hängt an einem Kokonfaden, von West nach Ost gerichtet, und an dem einen Balken hängt die Nord-Süd gerichtete Magnetnadel ebenfalls an einem Kokonfaden. Den Spitzen der letzteren gegenüber stehen die stromdurchflossenen Spulen. Bei Stromdurchgang verschiebt sich die Nadel parallel mit sich selbst, ohne ihre Nord-Süd-Richtung zu ändern, die Verschiebung ist also vom Erdmagnetismus unbeeinflusst. Die Nadel nimmt den Balken mit, und die Torsion des Kokonfadens wird auf irgend eine Art gemessen. Man kann sich denken, dass das Instrument sehr empfindlich ist.

V. Crémien[3] bleibt mit seiner Waage, die als Galvanometer, Elektrodynamometer und absolutes Elektrometer dienen soll, bei dem Becquerel'schen Prinzip des vertikalen Magneten, der in eine Stromspule hineingezogen wird, wendet nur eine sehr empfindliche Waage an. Der Waagebalken steht auf einem Aluminiumplättchen, welches auf einem ausgespannten Kokonfaden balancirt. Der Ausschlag wird mit Spiegel und Skala abgelesen. Die Empfindlichkeit gegen Strom ist sehr gross, 12 mm für 10^{-9} Amp., doch dürfte das Instrument auch sehr empfindlich gegen Experimentatoren sein, die manuell nicht ganz hervorragend geschickt sind.

Ueber ein neues System von Amperemetern und Voltmetern, die von der Stärke ihres permanenten Magneten unabhängig sind, berichtet E. Weiss.[4] Bewirkt der Magnet, wie beim Deprez-d'Arsonval-Galvanometer, die Ablenkung des durch irgend eine andere Kraft im stromlosen Zustande in der Nullstellung gehaltenen beweglichen Systems, z. B. der Stromspule, so wird mit Erhöhung der Stärke des Magneten die Empfindlichkeit des Instrumentes grösser. Giebt der Magnet dagegen dem beweglichen Theil, z. B. einer Magnetnadel, die Nullstellung, und wird durch den Strom die Stellung geändert, so ist das Instrument um so empfindlicher, je

1) Mem. de l'Ac. des Sciences **23**. 338 (1850).
2) Comptes rendus **132**. 1161—1163 (1901).
3) Ib. **132**. 1267—1270 (1901).
4) Ib. **132**. 957—959 (1901).

schwächer der Magnet. Verfasser sucht nun die Abhängigkeit von der Stärke des Magneten dadurch zu umgehen, dass er durch denselben Magneten sowohl die die Ablenkung hervorrufenden, wie die entgegenwirkenden Kraftlinien erzeugt. Beim Deprez-Galvanometer wird dies z. B. dadurch erreicht, dass man an dem beweglichen Stromrahmen ein Eisenstück befestigt, das so abgepasst ist, dass sein magnetisches Moment konstant ist; dies ist der Fall bei einer solchen Anordnung, wo das Stückchen nahezu bis zum Sättigungspunkt magnetisirt wird. Wegen der Einzelheiten der Durchführung muss auf das Original verwiesen werden.

C. Olivetti's industrielles Hitzdrahtgalvanometer beruht darauf, dass der stromdurchflossene Hitzdraht gestreckt und mit einem Ende an einem Hebel befestigt ist, dessen Bewegungen sich auf der Skala ablesen lassen. Die Längenänderungen des Hitzdrahtes verursachen die Bewegung und sind dem hindurchfliessenden Strom proportional.

Widerstände und Kondensator. — G. Ercolini[1] hat einen Kondensator mit kontinuirlich veränderlicher Kapacität beschrieben. Eine Anzahl, parallel zu einander und in gewisser Entfernung von einander senkrecht stehender belegter Platten sind so mit einander verbunden, dass sie sich wohl jede um ihre Achse drehen, die Achsen aber ihren Abstand von einander nicht ändern können. Dadurch, dass auch die Ränder je an einer Stelle durch Charniere an einer Leiste befestigt sind, wird bewirkt, dass sich alle Platten durch einen Handgriff gleichzeitig und in gleichem Grade um ihre Achsen drehen, also stets parallel bleiben. Es ändert sich nur die Entfernung zwischen den Platten, wie die schematische Fig. 3 zeigt. Durch die kontinuirliche Aenderung der Entfernung wird auch die Kapacität kontinuirlich geändert.



Fig. 3.

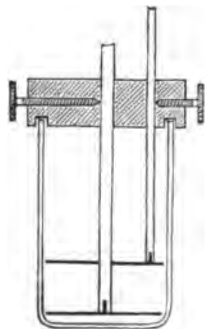
W. C. Heräus[2] bringt Widerstände von grosser Kapacität, 3000—7000 Ω, in den Handel, die aus einer mit Platinsilicium überzogenen Steingutmasse bestehen.

1) Il nuov. Cim. (4) 12. 279—280 (1900).

2) Deutsche Mechaniker-Ztg. 1901. 86.

A. S. Cushman beschreibt[1] ein Widerstandsgefäss, das ausser der Feststellung der Elektroden nichts Neues bietet. Der Deckel besteht aus Ebonit. Siehe Fig. 4.

Für Uebungs- und Fabrikzwecke hat die Firma M. Th. Edelmann drei neue Formen der Thomson'schen Messbrücke für kleine Widerstände konstruirt. Die Stromverzweigung ist derjenigen der Thomson'schen Brücke gleich und zeichnet sich durch Uebersichtlichkeit aus.


Fig. 4.

R. T. Glazebrook[2] veröffentlicht eine Methode, mit der er Widerstände von 10, 100 und 1000 Ω mit einem 1 Ω-Standard auf einige $^0/_{0000}$ genau vergleichen will. Die Methoden beruhen auf Messungen von Hülfswiderständen. So empfiehlt er z. B., Hülfswiderstände von 1, 2, 3 und 4 Ω zu nehmen, den 1 Ω-Widerstand mit dem Standard zu vergleichen, den 2 Ω-Widerstand mit 1 Ω + Standard u. s. w. und schliesslich den zu messenden 10 Ω-Widerstand mit den hintereinander geschalteten 1-, 2-, 3- und 4 Ω-Widerständen. Die Methode dürfte nicht so ganz neu sein, auch summiren sich eventuell die Beobachtungsfehler.

Die gewöhnlichen Kurbelrheostaten leiden an dem Uebelstand, dass die Zuleitung durch die Achse der Kurbel durch vielen Gebrauch unsicher wird, so dass Kurbelrheostaten für Messzwecke nicht sehr geeignet sind. R. Franke[3] sucht dies bei einer neuen Art von Kurbelrheostaten für Messzwecke dadurch zu vermeiden, dass er über den Kontaktknöpfen einen Metallring anbringt, auf welchem an der Kurbel angebrachte Bürsten schleifen, durch welche der Kurbel der Strom zugeführt wird.

Eine Abänderung der Wheastone'schen Brücke, bei der die Umrechnung vermieden wird, und die Leitfähigkeiten direkt abgelesen werden können, ist von R. Appleyard[4] beschrieben worden. Er lässt den Brückendraht oder die Brückenwalze mit dem vom Telephon oder der Stromquelle kommenden Schleifkontakt nicht zwei Brückentheile, sondern lässt den veränderlichen, zwischen Drahtanfang und Schleifkontakt liegenden Theil des Brückendrahtes

1) Elektrot. Zeitschr. 22. 157—158 (1901).
2) Proc. Phys. Soc. 329—335 (1900).
3) Elektrot. Zeitschr. 22. 275—276 (1901).
4) Phil. Mag. 8. 178—179 (1901).

einen Brückenzweig bilden, den Rest des Drahtes aber ausserhalb der Brücke liegen. Fig. 5 giebt eine schematische Darstellung. *E* ist das Element oder Induktorium, *T* das Nullinstrument, *X* der gesuchte Widerstand und *R* u. *R'* zwei dem gesuchten nahe gleiche Hülfswiderstände. An dem Messdraht *M* ist eine Skala angebracht, auf der sich die Leitfähigkeit von *X* direkt ablesen lässt.

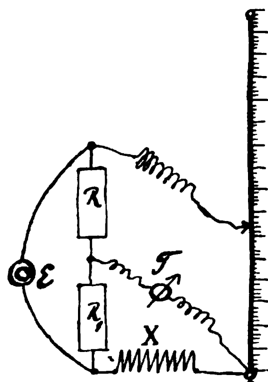


Fig. 5.

Wehneltunterbrecher.[1] — Die Litteratur über den Wehneltunterbrecher ist zwar nicht mehr so stark gewachsen, wie sie in der ersten Zeit nach Wehnelt's Erfindung einsetzte, immerhin ist die Zahl der im Berichtsjahr erschienenen Veröffentlichungen so ansehnlich, dass wir von einem quantitativen Bericht absehen müssen, auch wohl ruhig absehen können, da ein grosser Theil der Veröffentlichungen wichtige Neuerungen nicht bringt.

J. Härdén[2] widmet den Vorzügen des Wehneltunterbrechers vor anderen, z. B. den Neaf'schen Hammer- und den Quecksilberunterbrechern, eine kurze Notiz und beschreibt eine von ihm selbst konstruirte Form. In einem als Kathode dienenden Bleigefäss, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, hängt ein Porzellangefäss, das unten mit einem konischen Loch von 0,5 mm Weite versehen ist, das als Unterbrechungsstelle dient. In das Porzellangefäss ragt eine als Kathode dienende, verschiebbare Bleistange. Verf. hat mit seinem Unterbrecher eine merkwürdige Beobachtung gemacht. Die Flüssigkeit steigt im Porzellangefäss (da die Dielektricitätskonstante der Flüssigkeit höher ist als die des Porzellans, lädt sie sich positiv gegen dasselbe, und muss also durch das Loch hindurch der Kathode zuwandern) so lange, bis eine Spur Flüssigkeit überläuft, worauf sich sofort durch das Loch hindurch das Niveau in beiden Seiten ausgleicht und das Spiel von neuem beginnt.

Dem Härdén'schen ganz ähnlich ist ein von D. A. Goldhammer und J. J. Aristow[3] beschriebener Unterbrecher. Um starke Ströme zu unterbrechen, schalten die Verff. zwei Unterbrecher parallel, die wie einer wirken. Ruhmer[4] bezweifelt die technische Brauch-

1) Fortsetzung von Jahrbuch 7. 37.
2) Elektrot. Zeitschr. 22. 257—258 (1901).
3) Physik. Zeitschr. 2. 557—559 (1901).
4) Ib. 2. 614—615 (1901).

barkeit dieses Unterbrechers, da die das Loch umgebenden Porzellantheile angegriffen werden, worin ihm Goldhammer[1] widerspricht.

Da bei allen Lochunterbrechern das Loch sich beim Gebrauch allmählich durch Korrosion vergrössert, so schlägt Ruhmer einen Apparat mit auswechselbarem Loch vor.[2] Zwei Halbcylinder aus Glas werden mit ihren ebenen Seiten aneinander gesetzt, so dass sich zwei in diesen Seiten befindliche Löcher decken. Die die beiden Gefässe verbindende Oeffnung wird aber zum grössten Theil durch ein zwischen die beiden flachen Seiten geklemmtes Porzellanplättchen, welches mit einem kleineren Loch versehen ist, verdeckt, so dass nur dies leicht auswechselbare Porzellanplättchen von den Unterbrechungen angegriffen wird. Benutzt man in diesem Unterbrecher Aluminium als Elektroden, so ist derselbe gleichzeitig ein Gleichrichter für Wechselströme.[3]

Ein Unterbrecher für sehr schwache Ströme ist von H. Starke beschrieben worden. Als negative Elektrode wird ein Platindraht von 0,2 — 0,5 mm, als positive ein solcher von 0,02 — 0,03 mm Dicke benutzt, beide nur wenige Millimeter aus Glas hervorragend. 0,02 Amp. geben schon deutliche Unterbrechungen. Da die positive Elektrode sehr heiss wird, ist es gut, den Strom gleichzeitig mit dem Eintauchen der Elektrode zu schliessen. Verf. empfiehlt den Apparat für Unterbrechungen, wenn hohe Wechselzahlen erwünscht sind, wie bei der Methode zur Dielektricitätskonstantenbestimmung von Nernst. Günstigste Spannung ist 10 — 12 Volt.

Gleichrichten von Wechselströmen. — In einer kurzen Theorie des elektrolytischen Gleichrichtens[4] bespricht K. Norden seine bereits in diesem Jahrbuch mitgetheilten[5] Versuche.

Im Anschluss an Nordens Versuche bespricht P. Straneo[6] die Wirkungsweise der Voltameter mit Aluminiumelektroden. Verfehlt sind die chemischen Betrachtungen über die Elektrolyse von Seignettesalz zwischen Aluminiumelektroden. Straneo nimmt z. B. an, dass Seignettesalz das Natriumion abspalte, während das Kalium im komplexen Anion $C_2H_4O_2\langle{}^{COO'}_{COOK}$ bleibe. Wenn eine

1) Physik. Zeitschr. **2**. 715 (1901).
2) Mechan.-Zeitg. **9**. 64 — 65 und Physik. Zeitschr. **2**. 445 — 447 (1901).
3) Physik. Zeitschr. **2**. 742 (1901).
4) Electr. World and Engineer **38**. 681 — 682 (1901).
5) Jahrb. **6**. 195.
6) L'Elettricità **10**. 228 (1901).

stufenweise Dissociation eintritt, was in konzentrirten Lösungen denkbar ist, so spaltet sich doch sicher das Kaliumion zunächst ab. Physikalisch fasst Straneo den Gleichrichter als zwei mittels eines elektrolytischen Widerstandes hintereinander geschaltete Polarisationskapacitäten auf, bei denen die an den Elektroden sich ausbildenden Polarisationskräfte nicht momentan die Höhe der polarisirenden Wechselstromspannungen erreichen, sondern eine durch die begrenzte Reaktionsgeschwindigkeit der Ionen bedingte Phasenverzögerung erleiden. Durch kalorimetrische Messung konstatirt er, dass in der Nähe der Elektroden ein bei weitem grösserer Energieverbrauch stattfindet, als im Inneren des Elektrolyten als Joule-Wärme auftritt. Mittels elektrodynamometrischer Messungen gelang es, die angenommene Phasenverzögerung auch experimentell plausibel zu machen.

A. Bartorelli untersuchte die Abhängigkeit von Strom und Spannung im Gleichrichter experimentell (Verhalten des Aluminiums als Elektrode[1]) in einem Element



$$Al \mid 5\,\%\, H_2SO_4 \mid Pt.$$

Die Gleichung $E = \varepsilon + J\varrho$, in der E die Spannung, ε die Polarisation, J die Stromstärke und ϱ der Widerstand ist, giebt eine Schaar von graden Linien, die eine Parabel einschliessen, welche die funktionale Beziehung zwischen ε und ϱ darstellt:

$$4a\varrho = (1 + a\varrho + b\varepsilon)^2,$$

worin b eine Konstante und a der Elektrodenfläche proportional ist. Die Parabel zeigt erst negative ε-Werthe, weil das Element eine eigne E. M. K. von 0,8—0,9 Volt hat, und schneidet die ϱ-Achse in dem Punkte $\frac{1}{a}$, 0. Verf. stellt einige Gleichungen zwischen J und ϱ resp. E und ϱ auf, aus denen er Schlüsse zieht, die aber elektrochemisch nicht erklärt werden. Mit wachsender Stromstärke nimmt der Widerstand ab, ε steigt erst schnell, dann langsamer und nähert sich asymptotisch einem Maximum, das bei etwa 25 Volt bleibt. Wird der Strom umgekehrt und Aluminium zur Kathode gemacht, so steigt die Polarisation ebenfalls zu einem Maximum, das aber nur $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ des anderen beträgt. Der Widerstand ist der Oberfläche umgekehrt proportional und vom Abstand der Elektroden unabhängig (wahrscheinlich aber doch nur annähernd), und ist bei der umgekehrten Schaltung (Al als Kathode) sehr viel geringer. Schliesslich wird er gleich dem des Elektrolyten allein. Der Widerstand erreicht sein Minimum, wenn die Polarisation ihr Maximum erreicht, und

1) Il nuov. Cim. (5) 1. 112—133 (1901).

von da ab gilt das Ohm'sche Gesetz $E = \varepsilon + J.\varrho$. Hiermit deckt sich die Erscheinung, die z. B. von Dina beobachtet ist, dass von einem gewissen E-Werth ab der Strom rapide steigt.

A. Franchetti[1] zeigt an einem Voltameter mit zwei Aluminiumelektroden und einer 20prozentigen Seignettesalzlösung, dass die Phase der Stromstärke gegenüber derjenigen der Spannung eines Wechselstroms beschleunigt wird. Im Uebrigen sind seine Versuche rein physikalischen Interesses.

Die Polarisation an Aluminiumanoden in verdünnter Schwefelsäure steigt nach A. Naccari[2] bei konstantem Widerstande im Stromkreise mit der Dauer des polarisirenden Stromes, um nach Durchgang durch ein Maximum wieder etwas zu fallen und dann konstant zu bleiben. Mit wachsender Stromstärke konnte Verf. aber kein Maximum erreichen. Verf. schliesst sich der übrigens wohl kaum jemals bestrittenen Ansicht an, dass die Vorgänge an der Aluminiumanode nicht etwa einer Gegen-E. M. K., sondern einem Spannungsverlust durch den Widerstand einer Schicht von Aluminiumhydroxyd zuzuschreiben sind. In Kalilauge ist die Polarisation etwa ebenso gross wie in verdünnter Schwefelsäure, in Salzlösungen hingegen sehr viel geringer.

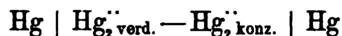
W. Mitkewitsch hat die Lichterscheinungen an der Aluminiumanode untersucht (Stromrichter aus Aluminium und seine Anwendung).[3] In Elementen der Zusammensetzung Pb | $NaHCO_3$ | Al leuchtet die Aluminiumanode schwach bläulich, aber nur an einzelnen Punkten; dort wird auch die Aluminiumplatte angegriffen. Es lässt dies darauf schliessen, dass nur ein Theil von einer isolirenden Oxydschicht bedeckt ist, dass die leuchtenden Punkte eine Anzahl kleiner Elektroden darstellen, deren jede wie ein Wehneltunterbrecher wirkt. Verf. konnte mit dem Gleichrichter nur einen Nutzeffekt von 50 % bei der Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom erreichen.

E. Kuteinikow[4] fand, dass die Leuchtpunkte sehr verschieden gross sind. Schaltet man mehrere Gleichrichter hinter einander, so tritt das Leuchten nur an einem auf. Um die Annahme zu prüfen, dass nur an den leuchtenden Stellen Stromdurchgang stattfindet, bestrich er das Aluminium mit Gummi, und zerstach dasselbe an einigen Punkten; es trat an diesen Punkten das Leuchten ein.

1) Revist. Tecnica **1.** 1—8 (1901).
2) Atti d. R. Linc. di Torino **36.** 468—481 (1901).
3) Electrischestwo **1901.** 17—23, 33—36.
4) Ib. **1901.** 83—84.

Neue elektrolytische Stromventile System Pollak sind von Ch. Pollak[1] und J. Blondin[2] beschrieben worden. Pollak formirt seine vorher gut gereinigten Aluminiumplatten durch Elektrolyse mit Gleichstrom in einer verdünnten Kaliumphosphatlösung. Die Platten sollen dann für 200 Volt, natürlich auch für niedrigere Spannungen brauchbar sein. Beim Gebrauch müssen die Platten sorgfältig von Luft abgeschlossen sein, ausser Gebrauch müssen sie aus der Flüssigkeit entfernt werden. Die Platten nützen sich durch den Gebrauch ab, aber sehr langsam. Erwärmung muss vermieden werden, die Temperatur darf 40° nicht übersteigen, weil sich sonst die Schicht ablöst. Mit vier passend geschalteten[3] Pollak-Gleichrichtern kann man bis zu Wechselströmen von 40 Wechseln Akkumulatoren mit 75—80 % Nutzeffekt laden.

Das Kapillarelektrometer und seine Theorie. — Palmaer,[4] dem wir einige interessante Arbeiten über die Konzentrationsänderungen des Quecksilbersalzes in Tropfelektroden zu danken haben,[5] womit er die von Nernst aufgestellte Theorie der Tropfelektrode qualitativ bestätigte, hat die Erklärungen von Helmholtz, Warburg und Nernst kritisch zusammengestellt und kommt zu dem Schluss, dass die Warburg-Meyer'sche Theorie durchaus nicht ausreicht, die Erscheinungen der Tropfelektrode zu erklären, im Gegentheil in gewissen Fällen zu Widersprüchen führt, während die Nernst'sche Theorie mit wenigen Ausnahmen alle Erscheinungen zu erklären vermag. Warburg und G. Meyer suchen die Wirksamkeit der Tropfelektrode dadurch zu erklären, dass das Quecksilber auf das gelöste Quecksilbersalz eine starke kondensirende Wirkung auszuüben vermag, so dass die Lösung in unmittelbarer Nähe der Quecksilberfläche konzentrirter ist als in weiterer Entfernung. Wenn das Quecksilber aus der Tropfspitze heraustropft, so hat es nicht genügend Zeit, um ebensoviel Salz auf seiner Oberfläche zu kondensiren, die Lösung ist also in der Nähe der tropfenden Elektrode verdünnter als in der Nähe der ruhenden, und es tritt dadurch die Potentialdifferenz der Kette



$$Hg \mid Hg_2^{\cdot\cdot}{}_{\text{verd.}} - Hg_2^{\cdot\cdot}{}_{\text{konz.}} \mid Hg$$

auf. Palmaer macht darauf aufmerksam, dass, da die E.M.K. der

1) Comptes rendus 132. 1405—1408 (1901).

2) Eclair. électr. 8. 117—123 (1901).

3) Jahrb. 4. 213 Fig. 97.

4) Zeitschr. f. physik. Chem. 36. 664—680; Öf. Svensk. Wetensch. Ak. Förh. 58. 139—161.

5) Jahrb. 5. 128, 6. 42.

Tropfelektrode 0,8 Volt beträgt, sich der Konzentrationsunterschied zu 10^{27} berechnen würde, d. h. dass man bei einer Konzentration von 0,000001 normal im Elektrolyten und folglich auch an der tropfenden Elektrode zu einer Konzentration von 10^{21} an der ruhenden Elektrode gelangen würde, d. h. 2×10^{14} kg Hg pro mm^3, was natürlich unmöglich ist. Ausserdem giebt die Tropfelektrode in verdünnter KCN-Lösung einen Strom in normalem Sinne, d. h. der positive Strom geht durch den Elektrolyten von der tropfenden zur ruhenden Elektrode, in konzentrirter KCN-Lösung jedoch in umgekehrter Richtung, so dass man nach Warburg annehmen müsste, dass Quecksilber manchmal kondensirend, manchmal nicht kondensirend wirkt.

Der absteigende Ast der Kapillarkurve ist nach der Warburgschen Theorie nicht zu erklären. Nimmt man aber an, dass die Aenderung der Kapillarspannung mit dem Auftreten einer elektrischen Doppelschicht Hand in Hand geht, so dass sie ihr Maximum erreicht, wenn keine Doppelschicht vorhanden ist, wenn also das Quecksilber mit der umspülenden Lösung in elektrolytischem Gleichgewicht sich befindet, und kleiner wird, wenn das Quecksilber sich gegen die Lösung in irgend einem Sinne, positiv oder negativ lädt, so ergiebt sich die Erklärung des absteigenden Astes leicht aus der osmotischen Theorie der Stromerzeugung. Wenn die polarisirende E. M. K. die natürliche Potentialdifferenz zwischen Hg und Lösung genau aufhebt, ist das Maximum der Oberflächenspannung erreicht, ist sie aber zu gross oder zu klein, so ist die Oberflächenspannung kleiner. Im Sinne der Nernst'schen Theorie lassen diese Verhältnisse sich folgendermaassen darstellen: Wenn der osmotische Druck der Quecksilberionen in der das Quecksilber bespülenden Lösung gleich der Lösungstension des Quecksilbers ist, so ist die Potentialdifferenz gemäss der Nernst'schen Formel Null, das Maximum der Oberflächenspannung ist erreicht. Ist der osmotische Druck jedoch kleiner oder grösser, so ist Potentialdifferenz vorhanden, die Oberflächenspannung also kleiner; alle drei Zustände kann man aber sowohl durch Polarisation, welche Quecksilberionen in Lösung treibt oder niederschlägt, und so die die Quecksilberkuppe umgebende Lösung an Ionen anreichert oder verarmen lässt, sowie auch durch chemische Mittel erreichen.

Auf ähnliche Weise kann man die kapillaren Erscheinungen der Amalgame qualitativ erklären. Die von Meyer[1] versuchte Erklärung, dass einige Metalle kondensirend wirken, andere nicht, ist eine ad hoc gemachte Hypothese, die durch das sonstige Verhalten

1) Jahrb. 6. 41.

der Metalle in chemischer und elektrochemischer Beziehung keine Stütze findet.

Palmaer erklärt die Erscheinungen an Amalgamen folgendermaassen. Amalgam ist mit der umspülenden Lösung im Gleichgewicht, wenn

$$\frac{RT}{n_1}\ln\frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2}\ln\frac{P_2}{p_2},$$

worin n_1, P_1 und p_1 Werthigkeit, elektrolytischer Lösungsdruck des Quecksilbers und osmotischer Druck seiner Ionen bedeuten und n_2, P_2 und p_2 dieselben Grössen für das gelöste Metall bezeichnen. Bei Zinkamalgam ist $\ln\frac{P_2}{p_2}$ positiv, also auch $\ln\frac{P_1}{p_1}$, d. h. es wird durch das Zink so viel Quecksilber ausgefällt, p_1 so klein gemacht, dass $P_2 : p_2 = P_1 : p_1$ ist. Das bedeutet, dass das Zinkamalgam sich negativ gegen die Lösung lädt, wir müssen also, um zum Maximum der Oberflächenspannung zu gelangen, anodisch polarisiren, befinden uns demgemäss auf dem absteigenden Ast der Kapillarkurve. Rothmund fand, dass man mit —0,587 Volt, Meyer —0,566 Volt Zinkamalgam von 0,06 % Zink in einer Lösung von $1\,H_2SO_4$ und 0,01 $ZnSO_4$ polarisiren muss, um es auf das Maximum der Oberflächenspannung zu bringen. Bei Kupferamalgam liegt die Sache anders; hier ist P_1 und P_2 nicht sehr verschieden, deshalb lädt sich das Kupferamalgam fast ebenso stark positiv gegen eine Lösung von $1\,n\,H_2SO_4$ und $0{,}01\,n\,CuSO_4$, wie reines Quecksilber gegen eine Quecksilberchlorürlösung. Man muss also Kupferamalgam fast ebenso stark kathodisch polarisiren, um zum Maximum der Oberflächenspannung zu kommen, wie Quecksilber. Rothmund und Meyer fanden + 0,445 resp. 0,443 Volt für 0,02 prozentiges Kupferamalgam, Rothmund für reines Quecksilber in einer Lösung von $1\,n\,HCl$ und Hg_2Cl_2 gesättigt + 0,560. Wir befinden uns bei dem Kupferamalgam wie bei dem Quecksilber auf dem aufsteigenden Ast, die Oberflächenspannung steigt bei kathodischer Polarisation bis zu dem Maximum, um bei stärkerer Polarisation zu fallen, d. h. auf den absteigenden Ast zu kommen.

Es ergiebt sich also in diesen und auch in anderen Fällen eine qualitative Uebereinstimmung zwischen der Forderung der Nernst'schen Theorie der Elektrokapillarität und dem Experiment. Doch liegen noch Beobachtungen vor, die auch durch die Nernst'sche Theorie bis heute nicht erklärt sind, die unsymmetrische Form der Kapillarelektrometerkurve und die verschiedenen Werthe der maximalen Oberflächenspannung bei Zusatz fremder Salze.

Mit einer originellen und hübschen Versuchsanordnung ist es J. Bernstein[1] gelungen, die Vorgänge an der Tropfelektrode mit den gleichzeitigen Spannungsschwankungen in einem photographischen Bilde darzustellen. Lässt man das Bild einer Elektrometerkapillare durch einen sich bewegenden Spalt auf eine photographische Platte fallen, so zeichnen sich die Bewegungen des Quecksilbermeniskus auf der Platte als Kurven ab. Um die Vorgänge an der Tropfelektrode auf derselben Platte zu erhalten, ordnete Verf. die Tropfelektrode, die sich in einem Glasgefäss mit planparallelen Wänden befand, so an, dass der fallende Tropfen sich immer vor

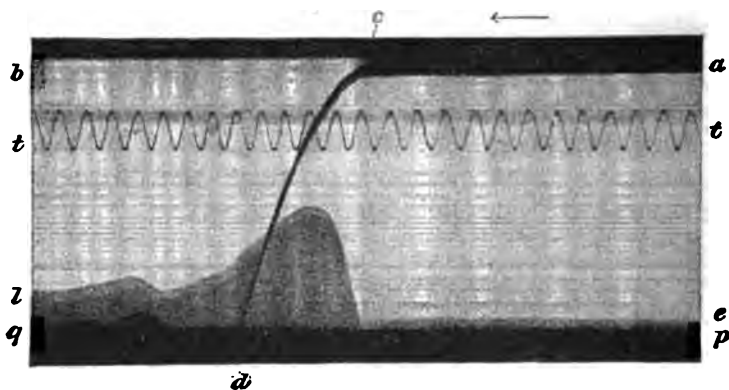


Fig. 6.

dem Spalt befand, sein Bild sich also synchron mit dem Bilde des Quecksilbermeniskus über die Platte bewegte. Um die Zeit messen zu können, liess er eine Feder vor dem Spalt schwingen. Fig. 6 zeigt das erhaltene Bild. Man sieht in *a* das sich langsam senkende Bild des Tropfens, der bei *c* abreisst und bei *d* auf den Meniskus des ruhenden Quecksilbers, durch *p* dargestellt, fällt, wo er einige Wellen verursacht. Der Meniskus des Kapillarelektrometers ist durch die von *e* ausgehende Kurve dargestellt. *t* ist die von der schwingenden Feder gezeichnete Kurve, in der jede Schwingung etwa dem Verlauf von $^1/_{58}$ Sekunde entspricht. Das Kapillarelektrometer zeigt in dem Moment, wo der Tropfen abreisst, einen starken momentanen Stromstoss, der sein Maximum erreicht, bevor der Tropfen auf die ruhende Quecksilberfläche fällt, um dann im weiteren Verlauf des Tropfenfalls langsam zu fallen. Es folgen dann noch einige weitere Schwankungen des Kapillarmeniskus, die mit den durch den Fall auf die ruhende Quecksilberfläche erzeugten Wellen

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. 200—204 (1902).

synchron sind und wahrscheinlich von ihnen herrühren. In Fig. 6 ist der Meniskus der Kapillare im Elektrometer Anode, in Fig. 7 Kathode. Letztere Kurve ist im Bilde daher nach unten gerichtet, zeigt aber sonst einen ganz ähnlichen Verlauf, wie die erste. In dem Moment, wo der Tropfen abreisst, und eine frische, mit dem Elektrolyten noch nicht ins Gleichgewicht gesetzte Quecksilberfläche entsteht, erfolgt eine plötzliche Potentialänderung. Der Aufstieg oder der Fall der Kapillare müsste also eine senkrechte Linie ergeben; dass dies nicht der Fall ist, dass der Auf- resp. Abstieg eine schwache Verzögerung erleidet, wodurch die Kurve etwas von der senkrechten Form abweicht, liegt an der Reibung des sich bewegenden Queck-

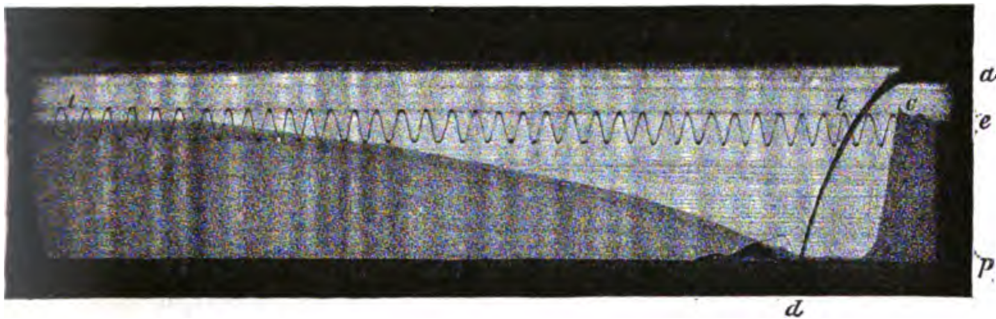


Fig. 7.

silbers an den Kapillarwänden. Verf. stellt noch einige Betrachtungen über die Zeit des Anstiegs an, und sucht die kleinen Schwankungen vor Beginn der Kurve zu erklären. Wie Quecksilbertropfelektroden verhalten sich auch Tropfelektroden aus festen Metallen, wenigstens hat Paschen[1] nachgewiesen, dass ein sich bewegendes Metallrädchen eine Potentialdifferenz gegen eine ruhende Elektrode aus gleichem Metall aufweist. Auch plötzlich entstehende frische Flächen anderer Metalle geben eine Potentialdifferenz gegen Metall, welches mit dem Elektrolyten schon in Berührung war. Verbindet man zwei durch einen Elektrolyten gezogene Metalldrähte (Platin oder Aluminium) mit einem Galvanometer, und reisst den einen Draht durch, so entsteht ein Stromstoss, wie Boruttau zeigte.[2]

M. Gouy[3] betrachtet die Abhängigkeit der Kapillarität des Quecksilbers von der Konzentration des umgebenden Salzes thermodynamisch mit Hülfe eines Kreisprozesses. Aus der er-

1) Wied. Ann. **51**. 49 (1890).

2) Pflüg. Arch. f. Physiolog. **58**. 39 (1894).

3) Journ. de Phys. (3) **10**. 245—253.

haltenen Gleichung liest er folgendes heraus: Sowohl die Aenderung der Oberfläche einer Quecksilbermasse, wie auch ihre Polarisation wirken auf den Salzgehalt der umgebenden Lösung. Je nachdem die Oberflächenspannung mit wachsender Konzentration steigt oder fällt, erhöht oder vermindert eine Oberflächenvergrösserung den Salzgehalt. Wenn aber das Maximum der Oberflächenspannung durch Anlegen einer Potentialdifferenz erreicht ist, so übt Zusatz von Salz keinen Einfluss aus, es ist also

$$\frac{dQ}{dc} = 0 \ (Q \text{ Oberflächenspannung}, \ c \text{ Konzentration}).$$

Wie wir oben sahen, ist der Einfluss von Fremdstoffen, z. B. von Nichtelektrolyten, durch die Nernst'sche Theorie noch nicht erklärbar; es liegen auch wenig quantitative Versuche über diesen Einfluss vor. Neuerdings hat M. Gouy speziell diese Frage zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht (Ueber die elektrokapillaren Eigenschaften einiger organischer Verbindungen in wässeriger Lösung).[1] Ein einfaches Elektrometer, dessen Kapillare mit der mit verschiedenen organischen Stoffen versetzten 0,01 normalen Natriumsulfatlösung in Berührung war, wurde mit zunehmenden Spannungen polarisirt und das Maximum der Oberflächenspannung bestimmt. Ist die maximale Höhe des Meniskus H_1 in reiner Natriumsulfatlösung, diejenige nach Zusatz des Fremdstoffes H_1, so ist die relative Aenderung δ

$$\delta = 1000 \frac{H - H_1}{H}$$

für

	1	0,1	0,01	0.001 Mol./Liter
Methylalkohol . . .	7	—	—	—
Propylalkohol . . .	59	7	—	—
Glucose	40	24	7	—
Phenol	—	78	31	5
Pyrogallol	96	66	50	—
Caffeïn	—	97	73	58

Stark wirksam sind ausser Caffeïn, Pyrogallol, Phenol, Propylalkohol noch die Stoffe Resorcin, Hydrochinon, Rohrzucker, Amyl- und Allylalkohol, Amygdalin, weniger stark Glucose, Laktose, Aceton, Aldehyd, Glycerin, Erythrit, Acetamid, Methyl- und Aethylalkohol und Asparagin. Die Art und Konzentration der Elektrolyte, zu dem der Zusatz erfolgt, scheinen keinen grossen Einfluss zu haben. Isomere wirken oft sehr verschieden. Verf. hofft, dass er einen Zusammenhang zwischen elektrokapillarer Wirkung und Konstitution

1) Comptes rendus **132**. 822—824.

finden wird. In einer späteren Arbeit[1] hat Gouy die Kurven mitgetheilt, die er bekommen hat. $H—H_1$ ist bei organischen Zusätzen immer positiv. Die Kurve „Oberflächenspannung-Polarisations-E. M. K.“ hat keinen Wendepunkt. Die Wirkung der Nichtelektrolyte wird hauptsächlich in der Gegend des Kurvenmaximums bemerkbar, verschwindet nach den Enden zu, während die Wirkung der Elektrolyte um so stärker wird, je weiter man auf der Seite des absteigenden Astes von dem Maximum sich entfernt.[2]

E. Rothe (Ueber die elektromotorischen Kräfte des Kontaktes und die Theorie der Ionen[3]) giebt an, dass man, um die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Polarisations-E. M. K. schnell und sicher zu bestimmen, die Oberfläche des Quecksilbers mit dem Hg-Salz desjenigen Anions bedecken muss, welches in der zu untersuchenden Lösung vorhanden ist. Untersucht wurden Schwefel- und Salzsäure bei verschiedenen Konzentrationen. Je grösser die Konzentration der Säure, desto grösser ist die polarisirende E. M. K., die man zur Erreichung des Oberflächenspannungsmaximum anwenden muss. Die Versuche von Rothe stimmen qualitativ und quantitativ mit der Nernst'schen Theorie.

Elektrochemischer Phonograph. — Vor kurzem hat Poulsen[4] einen magnetischen Phonographen konstruirt. Anstatt, wie Edison, die durch Schallwellen verursachten mechanischen Deformationen weicher Massen zur Fixirung von Tönen zu verwenden, benutzt Poulsen gleichsam den magnetischen Eindruck, der durch die Wirkung von Mikrophonströmen in einer magnetisch deformirbaren Substanz (Stahl) erzeugt wird.

W. Nernst und R. von Lieben haben in einer Arbeit Ueber ein neues phonographisches Prinzip[5] die dauernden Veränderungen zur phonographischen Wiedergabe benutzt, welche Platin durch Polarisation mittels des Stromes erleidet. Ein Platinband ohne Ende wird durch einen Motor über einen von einem Elektrolyten getränkten und in einem mit Elektrode versehenen Glastrog stehenden Holzkeil geführt. Damit die durch die Stromschwankungen verursachten lokalen Polarisationen räumlich getrennt sind, muss das Platinband ziemlich schnell sich über den Holzkeil verschieben,

1) Comptes rendus **133**. 284—286.
2) Vergl. Jahrb. **7**. 50, Fig. 25.
3) Comptes rendus **132**. 1478—1481.
4) (Wied.) Ann. d. Physik **3**. 754 (1900).
5) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 533, 534.

auch muss der Holzkeil scharf zugeschnitten sein. Die Figur 8 zeigt die Versuchsanordnung.

M ist ein Mikrophon, das in die primäre Spule eines Transformators geschlossen und mit fünf Akkumulatoren gespeist wird: *S* ist die sekundäre Spule des Transformators. Zur Aufnahme stellt die Wippe *W* die Verbindung mit *S*, zur Wiedergabe mit dem Telephon *T* her. *B* ist eine Batterie von variabler Spannung, die nach Bedarf in den Stromkreis geschaltet werden kann.

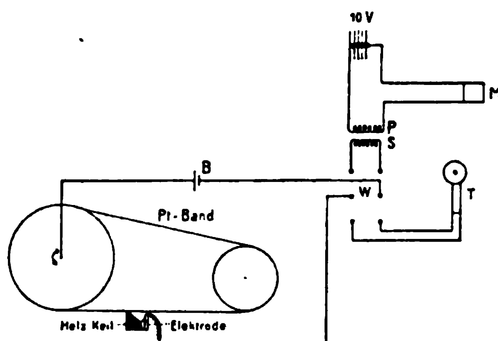


Fig. 8.

Der Versuch gelingt vollkommen; man hört eine mehr oder minder deutliche Wiedergabe bei Verwendung der verschiedensten Elektrolyte, und zwar bisweilen sehr viele Male hinter einander, ehe die Lautstärke merklich gesunken ist. Man findet jedoch das zunächst ganz unerwartete Resultat, dass zur Wiedergabe ein Strom im Telephonkreis erforderlich ist, und dass, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Wiedergabe um so lauter erfolgt, je stärker dieser Strom ist; zur Regulirung dieses Stromes schaltet man eine variirbare elektromotorische Kraft in den Stromkreis. Dieses Verhalten macht die Erklärung der ganzen Erscheinung schwierig. Wären nur dauernde Polarisationen, z. B. durch Lösung von Gas im Platin, die alleinige Ursache, so müssten dieselben auch ohne fremde Stromquelle strom- also auch tonerzeugend wirken. Durch die Polarisation hervorgerufene Widerstandsänderungen würden dieses Verhalten zwar erklären, aber damit steht im Widerspruch, dass sich Silberstreifen in Silbercyankalilösung ebenfalls als Phonograph verwerthen lassen, an denen doch Widerstandsänderungen durch den Strom unwahrscheinlich sind. Verff. halten die Annahme einer oberflächlichen Auflockerung des Metalles durch die Polarisation und dadurch verursachte Aenderung der Polarisationskapacität für die wahrscheinlichste Erklärung. Eine technische Verwendbarkeit glauben jedoch die Verff. ihrer Erfindung nicht zuschreiben zu dürfen.

R. v. Lieben beschreibt im Anschluss hieran einige Beobachtungen am elektrochemischen Phonographen.[1] Er benutzte

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 534—538.

nicht mehr ein Band ohne Ende, sondern Metallscheiben aus verschiedenen Metallen mit sorgfältig polirter Peripherie, an welcher der Holzkeil entlang strich. Es wurden Versuche mit Kupferscheiben als Kathoden in neutraler, saurer und alkalischer $CuSO_4$-Lösung gemacht; in letzterem Falle konnte deutliche Reproduktion 30—40 Mal erlangt werden; war die Kupferscheibe Anode, so erhielt man nur sehr schwache und bald abgenutzte Wiedergaben der hineingesprochenen Worte. Eine sehr deutliche und mehrere hundert Mal reproduzirende Kupferscheibe erhielt man, wenn man den Holzkeil mit Zinksulfat tränkte, wenn auf der Kupferperipherie also Zink niedergeschlagen wurde, ebenso bei der Verwendung eines Zinkats als Elektrolyten. Man darf 4 Volt aber nicht überschreiten, weil sonst durch Gasentwicklung Unklarheiten des Tones auftreten. Von den weiteren Versuchen sei nur noch erwähnt, dass eine Silberscheibe bei Anwendung von Kaliumsilbercyanid ebenfalls einen vorzüglichen Phonographen ergiebt. — Aus Verfassers Versuchen ergiebt sich, dass eine Erklärung der Erscheinungen durch reine Polarisationswirkungen unhaltbar ist, und dass sie auch mit der Annahme von Aenderungen des Uebergangswiderstandes nicht gut in allen Fällen vereinbar sind. Es ist denkbar, dass die von Edison u. A. beobachtete Aenderung der Reibung an polarisirten Elektroden den Querschnitt des Berührungstropfens zwischen Keil und Peripherie, und somit den Widerstand beeinflusst. Am wahrscheinlichsten erscheint dem Verf. die oben gegebene Erklärung durch Aenderung der Polarisationskapacität.

Osmotische Membranen. — Ueber die Osmose durch Ferrocyankupfermembranen liegt eine Arbeit von G. Flusin[1] vor. Die Geschwindigkeit der Diffusion des Wassers von einer verdünnten zu einer konzentrirten Lösung eines Stoffes, der die Ferrocyankupfermembran nicht zu durchwandern vermag, ist bisher nicht gemessen worden. Verf. benutzte zu solchen Messungen Apparat und Verfahren von Pfeffer, nur dass er statt des Manometers ein horizontal gelegtes Rohr einschaltete, an dem die Menge des durch die Membran gesogenen Wassers gemessen werden konnte. Vorversuche zur Messung des osmotischen Druckes ergaben gute Uebereinstimmung mit den theoretischen Werthen, abgesehen von Harnstoff, für den die Membran nicht undurchlässig ist.

	2 % Sacharose	1 % Sacharose	1 % Amygdalin	1 % Antipyrin
gef. bei 0°	98,1	44,1	36,0	89,6
ber. bei 0°	98,6	49,3	37,1	90,2.

1) Comptes rendus **132**. 1110—1112.

Die Geschwindigkeit V der Osmose ist natürlich sehr abhängig von der Grösse und Porosität der Thonzelle, in welche die Ferrocyankupfermembran eingelagert ist, aber es ergab sich Proportionalität der Geschwindigkeit mit dem Drucke P, wie folgende Tabelle zeigt:

		P ber. cm	V mm	$\frac{P}{P'}$	$\frac{V}{V'}$
Zelle I	Glycose	94,0	5,3	1,91	1,96
	Sacharose	49,3	2,7		
Zelle II	Glycose	94,0	7,4	1,91	1,76
	Sacharose	49,3	4,2	0,55	0,51
	Antipyrin	90,2	8,2	0,96	0,93
	Glycose	94,0	8,8		
Zelle III	Glycose	94,0	4,0	1,91	1,90
	Sacharose	49,3	2,1		

Da die Proportionalität von Druck und Geschwindigkeit eine umgekehrte Proportionalität von Geschwindigkeit und Molekulargewicht bedingt, so sind solche Messungen zur Bestimmung des letzteren wohl geeignet.

Die Zubereitung osmotischer Membranen durch Elektrolyse war bisher eine Schwierigkeit, deren unvollkommene Ueberwindung die direkte Messung osmotischer Drucke erschwert hat. H. N. Morse und W. Horn[1] finden die Hauptursache der Unhaltbarkeit von solchen Niederschlagsmembranen (Ferrocyankupfer) darin, dass die porösen Wände, innerhalb deren die Membran gebildet wird, nicht vorher von Luft befreit werden. Sie erreichten diese Luftverdrängung in sehr einleuchtender Weise dadurch, dass sie zunächst etwa 300 ccm einer Kaliumsulfatlösung mittels elektrolytischer Kataphorese durch die Wände einer Zelle aus porösem Material hindurchtrieben. Nach dem Auswaschen wurde die nasse Zelle, aussen umgeben von einer Cu-Blechanode, innen versehen mit einer Pt-Kathode (Spannung 110 Volt) in ein Becherglas gestellt und möglichst gleichzeitig aussen und innen je $^1/_{10}$ oder $^1/_5$ n.-Lösungen von $CuSO_4$ und K_4FeCy_6 eingefüllt, deren $Cu^{\cdot\cdot}$, resp. $FeCy_6''''$ durch den Strom einander in die Zellwand entgegengeführt werden, um in der Mitte die Niederschlagsmembran zu bilden. Die Zellwände bleiben so völlig rein und frei von braunem Niederschlag. Der Widerstand steigt durch die Membranbildung bisweilen bis auf 12000 Ω. Erneuerung der Ferrocyanlösung ist wichtig, da das in ihr bei der Elektrolyse

1) Am. Chem. Journ. **26**. 80—86; Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 108, Ref. von R. Abegg.

entstehende Alkali die Membran angreift. Die Membranen zeigten sich dichter in Material mit nicht zu poröser Struktur. Mit 1 n. Zuckerlösung gefüllte und mit 5,5 m Steigrohr versehene solche Zellen liessen, in Wasser gestellt, das Steigrohr in 5—15 Stunden überfliessen; bei Benutzung geschlossener Manometer wurde oft der Boden der Zellen herausgedrückt. Eine noch unvollkommen bewältigte Schwierigkeit bereitet der druckdichte Verschluss der osmotischen Zellen, doch sind die Verff. gemäss Mittheilung an R. Abegg bereits bis zu 17 Atm. Druck bei 1 n. Zuckerlösung in 14 Stunden gelangt, bevor die Zelle zersprang.

Theorien.

Allgemeines. — In der Revue générale de chimie pure et appliquée[1] hat A. Minet einen Cyklus von Abhandlungen begonnen, die die modernen Theorien der Elektrochemie in kurzer präciser Form wiedergeben. In den im Berichtsjahre erschienenen Artikeln werden die Definitionen und elektrolytischen Konstanten gegeben, und die Gasgesetze, die Anwendung derselben auf die Lösungen, d. i. die osmotische Theorie von van't Hoff, die Dissociationstheorie von Arrhenius und die Gleichgewichtslehre in durchaus auf der Höhe der Zeit stehender Weise besprochen.

Ebenfalls die modernen Theorien der Elektrochemie behandelt H. C. Jones in einem längeren Artikel Ausgewählte Kapitel aus der Elektrochemie,[2] der auch in Buchform erschienen sein soll. Verf. ist unsern Lesern als einer der Vorkämpfer der Dissociationstheorie in Amerika durch sein Buch „Die elektrolytische Dissociationstheorie und ihre Anwendungen" bekannt.[3] Es ist im Interesse der elektrochemischen Wissenschaft dankenswerth, dass er jetzt auch die spezielle Anwendung der Dissociationstheorie auf elektrochemische Fragen dem grossen Leserkreis der Electrical Review leicht zugänglich gemacht hat.

Bei Gelegenheit der 10jährigen Feier der Universität Chicago hat J. H. van't Hoff in einer kurzen Ansprache (Physikalische Chemie)[4] auf die bedeutende Stellung hingewiesen, die sich die physikalische Chemie in den letzten Jahrzehnten errungen hat. Er macht

1) **4**. 309—324, 397—412.
2) Electrical Review **39**. von Heft 3 ab.
3) Jahrb. **7**. 7.
4) Science **14**. 126—129.

besonders auf die Bedeutung aufmerksam, die der Begriff des osmotischen Druckes und sein Studium für die reine Chemie nicht nur, sondern auch für die Physiologie gewonnen hat und zeigt, dass hier noch ein lohnendes Arbeitsgebiet zu finden ist.

Einen Vortrag über die Bedeutung der physikalischen Chemie, ganz besonders über die Entwicklung und Fruchtbarkeit der neueren elektrochemischen Theorien für die chemische Wissenschaft und die Technik hielt E. Straneo (Die wissenschaftlichen Grundlagen der Elektrochemie[1]).

Einen besonders wegen der vielen in ihm enthaltenen Anregungen für zukünftige Forschung interessanten und wichtigen Vortrag Ueber die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie hielt W. Nernst auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg. Wir lassen ihn ungefähr in der Form hier folgen, wie er in der Zeitschrift für Elektrochemie[2] wiedergegeben ist.

Die modernen physikalischen Forschungen über die Elektricität, die sich vornehmlich mit den elektrischen Schwingungen beschäftigen, dürfen nicht zu der oft gehörten Meinung verleiten, dass das Wesen der Elektricität als ein Schwingungszustand zu erklären sei, ebensowenig, wie man Erschöpfendes über das Wesen der Luft erfährt, wenn man bei akustischen Untersuchungen ihre Schwingungen erforscht. Vielmehr ist durch jene Arbeiten kein Einwand gegen die Fluidumstheorie der Elektricität, d. h. die Auffassung derselben als körperliches Agens, entstanden, und die Elektrochemie ist wahrscheinlich berufen, hier weiterzudringen. Das Gebiet der Elektrochemie ist das des Werdens und Vergehens der Ionen, wie das der Chemie das Entstehen der Molekeln aus den Atomen und umgekehrt bildet, und da die Ionen vermöge der Eigenschaften des Wassers wesentlich in diesem vorkommen, so sind die wässrigen Lösungen das vornehmlichste Versuchsobjekt elektrochemischer Forschung. Der Untersuchung ionenhaltiger Lösungen stehen nun nicht nur alle rein chemischen Methoden zu Gebote, sondern ausserdem noch alle die, welche sich mit der elektrischen Ladung der Ionen beschäftigen. Redner behandelt nun in grossen Zügen die bisherigen Forschungsergebnisse allgemeinerer Natur, die Entladung der Ionen durch Elektricität und den umgekehrten Vorgang, die Elektricitätserzeugung durch Ionenbewegung, und fährt fort:

---

1) Revista Tecnica 1. 158—168.

2) 7. 1004.

Man könnte aus diesen Vorgängen wohl zu der Vermuthung geführt werden, dass alle chemischen Kräfte elektrischer Natur seien. Eine weitgehende Analogie zwischen chemischen und elektrischen Vorgängen ist allerdings vorhanden, indem der chemische Reaktionsverlauf proportional der treibenden Affinität und umgekehrt dem chemischen Widerstande nach einer Art Ohm'schen Gesetzes sich abspielt, so dass man z. B. die elektromotorische Kraft, die ein galvanisches Element entfaltet, als einen Maassstab für die Affinität des im Element sich abspielenden chemischen Prozesses betrachten muss. Diese elektrische Methode der Affinitätsmessung ist zwar nicht die einzige, aber wo sie anwendbar, die genaueste und bequemste. Damit ist natürlich noch kein Anhalt dafür gewonnen, ob die Affinitätskräfte wirklich elektrischer Natur seien. Die Berzelius'sche Theorie der chemischen Affinität, die alle Verbindungen dualistisch aus einem positiv- und einem negativ-elektrischen Radikal bestehend betrachtete, konnte der Entwicklung der organischen Chemie nicht Stand halten, wonach für eine grosse Klasse von Verbindungen die unitarische Auffassung auf Grund der Valenztheorie sich bewährte. Heute scheinen beide Auffassungen neben einander ihre Berechtigung zu haben, indem man positive und negative Ionenbildner unterscheidet, d. h. Elemente und Radikale, die nach ihrer Verbindung unter geeigneten Bedingungen zur Aufnahme der entsprechenden Elektricitätsladungen befähigt sind. Während aber Berzelius die Stärke der Affinität durch die Verschiedenheit der Ladungen erklären wollte, weiss man seit Faraday, dass äquivalente Mengen selbst der Elemente verschiedenster Affinität genau gleich grosse Elektricitätsladungen tragen. Für diese auffallende Thatsache findet sich eine äusserst anschauliche Erklärung, wenn man gemäss einer Andeutung von Helmholtz die Elektricität als einen Stoff, und zwar von atomistischer Struktur, bestehend aus positiven und negativen Elektronen, auffasst und demnach die Ionen als chemische Verbindungen der Elemente mit solchen Elektronen betrachtet. Zu einer solchen chemischen Theorie der Elektricität haben auch noch ganz andere Untersuchungen hingeleitet,[1] aus denen sich sogar das Atomgewicht der negativen Elektronen zu etwa $^1/_{2000}$ ergab. Die Eigenthümlichkeiten der beiden Elektronenelemente, welche sie vor allen anderen auszeichnet, sind die besonderen, von einer Attraktion so verschiedenen Kraftwirkungen, die ebenso deren Individualitäten bedingen, wie andere Eigenschaften die spezielle Natur der anderen Elemente charakterisiren.

---

1) Vergl. Kauffmann, dieses Jahrb. S. 46.

Die Auffassung der Ionen als gesättigter chemischer Verbindungen von Atom und Elektron führt zu lauter realen Konsequenzen, so sind z. B. die Natriumionen ebenso weitgehend vom elementaren Natrium verschieden, wie etwa Natriumchlorid; so sind ferner in den Molekularverbindungen der Werner'schen Theorie die gesättigten Ammoniakmolekeln auch durch Ionen vertretbar, verhalten sich also chemisch analog. Weitere Folgerungen in diesem Sinne finden sich bei Abegg und Bodländer.[1] Die letzte Konsequenz dieser Anschauung, nämlich die Existenz einer Verbindung von + und — Elektron, ist mangels eines geeigneten „Reagens" noch unzugänglich, doch dürfte diese Molekel vielleicht eine wesentliche Rolle in der Welt des Lichtäthers spielen.

Das Verhältniss von unitarer und dualistischer Auffassung lässt sich auf dieser Basis folgendermaassen darstellen: Alle Elemente oder Radikale besitzen Affinität sowohl zu positiven oder negativen Elektronen, mit denen sie Ionen bilden, wie auch eine nicht polare Attraktion zu einander. Letztere bedingt z. B. die Verbindung der beiden Wasserstoffatome zu einer Wasserstoffmolekel, ferner die Existenz von Schwefelphosphor, Chlorjod etc., oder der Metallverbindungen, insbesondere aber der Kohlenstoffderivate. Bei der Reaktion positiver und negativer Elemente mit einandor wird jedoch auch eine Elektronmolekel addirt und bei der Ionenspaltung aufgespalten, und es erscheint besonders bemerkenswerth, dass solche Verbindungen offenbar infolge der Elektronaddition sich auffällig viel stärker von ihren Komponenten unterscheiden, als die Verbindungen der gleichartigen Elemente, bei denen kein Elektron mitzuwirken scheint. So bleiben die Verbindungen von Metallen metallisch, von Metalloiden metalloidisch, während z. B. bei der Verbindung von Natrium und Chlor das entstehende Salz etwas ganz Neuartiges ist. Möglicherweise giebt es auch Elemente, die mit dem + Elektron allein reagiren, ohne dass ein anderes Element das — Elektron bindet, so dass letzteres in Freiheit gesetzt wird und sich in den Becquerelstrahlen wahrnehmbar macht. — Wenn auch diese chemische Theorie der Elektricität noch weit davon entfernt ist, ein fertiges Lehrgebäude zu sein, so hat sie doch dadurch ihre Berechtigung, dass sie eine neue Anregung für zukünftige Forscherarbeit in sich birgt.

Wir wollen hier noch einige Arbeiten erwähnen, die z. Th. den gesammten Fortschritt der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiet der theoretischen Chemie und somit auch der Elektrochemie negiren,

1) Vergl. Jahrb. 6. 7.

müssen uns aber versagen, näher darauf einzugehen, weil einigen dieser negirenden Geister mit Vernunftgründen nicht beizukommen ist. Als Gegner der neueren Theorien der Elektrochemie bekannt ist unsern Lesern G. Platner, der seine Kenntnisse und Annahmen in einer Monographie: Die Mechanik der Atome[1] zusammenhängend dargestellt hat. Es ist nicht gut möglich, die Entwicklung der Privatwissenschaft des Verf. in kurzem wiederzugeben und zu widerlegen; die allgemeine Grundlage seiner Erörterungen, der Gedanke, dass alles Geschehen in der Natur als mechanisch aufzufassen sei, hat seine Unfruchtbarkeit schon oft genug in früheren Perioden unserer Wissenschaft bewiesen. Platner gelangt denn auch nur zu Behauptungen, die sich der Prüfung durch das Experiment an und für sich entziehen, und in den wenigen Fällen, wo er eine solche Prüfung versucht, versagt dieselbe oder zwingt ihn zu neuen ganz unmöglichen Annahmen. Wir haben einige derselben in diesem Jahrbuche schon besprochen,[2] z. B. die Annahme, dass der van't Hoff'sche Faktor *i* durch eine Spaltung der Salze in Säure und Base zu erklären sei, eine Annahme, die bei den Säuren und Basen von selber von vornherein versagt, und auch in den Fällen, wo das Lösungsmittel nicht im stande ist, den Sauerstoff oder das Hydroxyl zu so einer Spaltung zu liefern. Die Meinung, die Verf. mit Vielen theilt, dass die Elektricität eine Bewegung sei, beweist er mit folgenden klassischen Worten: „Eine Kraft, welche durch Bewegung mit Leichtigkeit erzeugt werden kann, wie in den Dynamomaschinen, kann nichts anderes, als selbst wieder eine Bewegung sein, schon nach dem Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung.“ Verf. beweist hiermit (und an anderen Stellen) nichts anderes, als dass es doch für Manchen nicht so leicht zu sein scheint mit den Grundbegriffen zu operiren ohne daneben zu hauen.

Von ganz ähnlicher Eigenart, wie dieses Buch, ist eine Arbeit Zur Theorie der Elektrolyse desselben Verf.[3] Der ganze Erfolg seiner Meditationen findet sich in folgenden Sätzen vereinigt: „Die Elektrolyten wie die Lösungen der Säuren, Basen und Salze enthalten einen in seiner Menge von Konzentration, Temperatur etc. abhängigen aktiven Bestandtheil, welcher bei der Elektrolyse und gewissen physikalischen Erscheinungen in Wirksamkeit tritt. Hieran sind sowohl der gelöste Stoff, als auch in mehr oder weniger erheblichem Grade das Lösungs-

1) Verlag von M. Krayn, Berlin 1901.

2) Jahrb. 6. 18, 5. 18.

3) Elektrochem. Zeitschr. 8. 8—11.

mittel betheiligt.... Eine vollständige Erklärung der Vorgänge bei der Elektrolyse ist vorläufig noch nicht möglich, wofür die Ursache in der mangelnden Kenntniss der molekularen, speziell der chemischen Kräfte zu suchen ist." Dieses *οἶδα οὐδὲν εἰδώς* dürfte aber wohl dem Elektrochemiker von heute kaum genügen.

Aehnlich wie Platner zeigt sich auch M. Frank als entschiedener Gegner der osmotischen Theorie der Stromerzeugung. Er hat eine längere Arbeit Ueber das natürliche Prinzip der Elektrisirung[1] veröffentlicht. In dem Schluss der Arbeit vergleicht er die Nernst'sche Theorie mit der seinigen, die sich fast in allen Punkten widersprechen, nach seiner Meinung zu Gunsten der letzteren, in Wirklichkeit aber umgekehrt. — Zur Orientirung seien einige Sätze aus diesem Vergleich wiedergegeben: „Im Nernst'schen System ist die Energie eine chemische, die sich in elektrische umsetzt, und zwar bleibt der Uebergang der beiden Energieformen in einander unbegreiflich, in unserem System setzt sich die thermische Energie um, indem diese zuerst Aetherdruck erzeugt, der die Arbeit leistet. Nernst's System sucht die Erscheinungen ‚elektrochemisch' zu beherrschen, unseres sie ‚thermoelektrisch'. Der Nernst'sche Druck treibt Ionen aus dem Metall heraus, der unsrige treibt den Aether von einem Metall zum anderen." „Die Nernst'sche Theorie der galvanischen Stromerzeugung soll mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Uebereinstimmung sein, die unsrige ist dies auf keinen Fall." Das dürfte genügen!

Infolge dieser seiner Theorie kommt Frank denn auch zu Anschauungen, wie er sie in der Arbeit Die Elektrolyse, ein endothermischer Prozess von der allergrössten praktischen Bedeutung[2] niedergelegt hat. Danach ist das galvanische Element ein Perpetuum mobile zweiter Art, zu dessen Arbeitsfähigkeit die Wärmetönung der Reaktion in gar keiner Beziehung steht, und mit dem man fortwährend die Wärme der Umgebung in Arbeit umwandeln kann. Die bekannten Elemente sind nur nicht recht dazu geeignet, doch beschreibt Verf. eine Anzahl Elemente, die brauchbar als Perpetuum mobile sein würden, wenn „dies oder das so oder so wäre". Probiren konnte er sie infolgedessen leider nicht. Wie zwingend die Logik des Verf. ist, sieht man am besten aus seinem letzten Beispiel. Er betrachtet einen von Edison erfundenen Elektricitätszähler als Perpetuum mobile. Derselbe besteht aus einem

1) Elektrochem. Zeitschr. 8. 3—7.

2) Ib. 8. 86—91.

Rad als Zwischenelektrode in einem Metallvoltameter; auf der Peripherie des Rades unten wird Metall aufgelöst, auf derselben etwas höher dagegen niedergeschlagen, so dass das Rad durch das Uebergewicht des niedergeschlagenen Metalles in Drehung kommt. Die Kraft der Drehung ist nun um so grösser, je grösser das Aequivalentgewicht des Metalles; Verf. schliesst nun daraus, dass „dabei Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird", da je nach dem Metalläquivalent trotz gleicher Strommenge das Rad mehr oder weniger schnell läuft. Dies beweist dem Verf. z. B., dass der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie falsch sei. Dass das Metall vorher auf den erhöhten Platz der Anode geschafft werden musste, wird vom Verf. genial übersehen. Es ist traurig, dass Leute, bei denen solche Entgleisungen möglich sind, es wagen, an den geistigen Errungenschaften eines Helmholtz herumzunörgeln.

R. Pauli begründet einen Angriff auf die Dissociationstheorie aus der bekannten Thatsache, dass Dissociationswärmen sowohl negativ wie positiv vorkommen, dass beim Zerfall der Salze in Ionen sowohl Wärme nach aussen abgegeben wie von aussen aufgenommen werden kann, je nach der Natur des Salzes (Ueber die Entfernung der dissociirten Ionen).[1] Er berechnet die Arbeit, die nöthig ist, um Massenpunkte von der Ladung der negativen und positiven Ionen von einander zu trennen, und setzt diese Arbeit gleich der Verdünnungswärme. Daraus ergiebt sich natürlich das Resultat, dass im Falle positiver Wärmetönung der Reaktion die Ionen sich nach der Dissociation näher sind als vor derselben. Wo der Fehler liegt, ist klar, Verf. kann nicht zwischen freier Energie und Gesammtenergie (Wärmetönung) unterscheiden.

Etwas ernster zu nehmen sind die Gründe, die L. Kahlenberg gegen die Dissociationstheorie ins Feld führt, wenn dieselben eben auch nicht gerade zwingend sind.

Bekanntlich haben sich bei dem Studium der Molekulargewichte und Leitfähigkeiten von Substanzen in nicht wässrigen Lösungen eine grosse Reihe Thatsachen gefunden, die mit der elektrolytischen Dissociationstheorie in striktestem Widerspruche zu stehen scheinen, insofern die Leitfähigkeit solcher Lösungen oft nicht von anomalen Gefrierpunktserniedrigungen, d. h. geringeren Molekulargewichten der gelösten Substanzen begleitet ist; die genaue Erforschung dieser „Ausnahmen" beansprucht ein ganz besonderes Interesse, da sie, wenn auch schwierig, so doch besonders lohnend ist, weil das Studium

1) Elektrochem. Zeitschr. 8. 73—74.

der Ausnahmen fast immer zu den schönsten und oft folgenreichsten Entdeckungen geführt hat. Man wird im Allgemeinen gut thun, die Forschungsergebnisse zu Grunde zu legen, die bei den am eingehendsten studirten Systemen, in diesem Falle den wässrigen Lösungen, gewonnnen sind, und nach den Gründen zu suchen, warum andere Systeme, gewisse nicht wässrige Lösungen, nicht den dort gefundenen Gesetzen gehorchen.

L. Kahlenberg beschreitet in einer Arbeit[1] Die Theorie der elektrolytischen Dissociation im Lichte neuer experimenteller Daten den umgekehrten Weg. Er bezweifelt wegen der Abweichung der nicht wässrigen Lösungen von den Forderungen der Dissociationstheorie auch die Gültigkeit derselben für wässerige Lösungen, und verfolgt das Verhalten der wässrigen Lösungen noch einmal genau. Da Verf. es mit Recht nicht für ganz korrekt hält, die bei Zimmertemperatur gemachten Leitfähigkeitsmessungen mit den bei 0° resp. 100° gemachten Gefrierpunktserniedrigungs- resp. Siedepunktserhöhungsmessungen zu vergleichen, bestimmte er nach der Kohlrausch'schen Methode bei 0° und 95° die Leitfähigkeiten einer Anzahl von Salzen. Die Einzelheiten sind in dem Kapitel „Leitfähigkeit" wiedergegeben. Die Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom Prozentgehalt giebt Verf. in einigen Tabellen wieder, die aber, weil die Leitfähigkeiten für Verdünnungen in Mol./Liter angegeben sind, einen direkten Vergleich ohne Umrechnung nicht zulassen. Das Resultat ist, dass bei fast allen Salzen die Uebereinstimmung der Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen bei 0°, sowie der Siedepunkts- und Leitfähigkeitsmessungen bei 100° nur bei einer Konzentration eintritt, während bei anderen Konzentrationen mehr oder weniger Abweichungen vorhanden sind, und zwar giebt es nach den Tabellen Salze, die trotz ihrer Leitfähigkeit normale Gefrierpunktserniedrigungen haben, oder solche, deren Molekulargewicht mit der Verdünnung zunimmt, während die molekulare Leitfähigkeit wächst etc. Man müsste das ganze Zahlenmaterial des Verf. umrechnen, um sich ein Bild von den Abweichungen zu machen, und ferner mit den Zahlen anderer Autoren vergleichen, um die Genauigkeit der Messungen des Verf. beurtheilen zu können. Letzteres scheint bei den Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen am nöthigsten zu sein. Für Zucker fand Verf. z. B. statt 342 in Lösungen von

Gramm $C_{12}H_{22}O_{11}$ in 100 H_2O	20,75	29,51	36,15	103,4	207,1	289,1
die Molekulargewichte . . .	360	366	342	261	225	212

1) Journ. of physic. Chem. 5. 339—392.

An seine Zahlen schliesst nun Verf. eine längere „Diskussion", in der er an der Dissociationstheorie kein heiles Haar lässt. Es wird so ziemlich alles zusammengetragen, was sich nicht ohne weiteres mit Hülfe der Dissociationstheorie erklären lässt, darunter vieles, was mit ihr in direktem Widerspruch steht. Verf. fällt in denselben Fehler, den er an Anhängern der Dissociationstheorie (z. B. Arrhenius, Jones) rügt, dass sie bei der Verwerthung des vorliegenden Zahlenmaterials für die Bekräftigung der Dissociationstheorie nicht ganz objektiv vorgegangen seien, sondern das günstige Zahlenmaterial herausgesucht und auf das ungünstige nicht genügend Gewicht gelegt hätten. Er trägt fast nur gegen die Dissociationstheorie sprechendes Material zusammen, worunter sich manches findet, das durch neuere Untersuchungen aufgeklärt ist. Dem Ref. scheint, dass Verf. bei der Aufstellung des Gesammtresultates, d. i. der Nichtigkeitserklärung der Dissociationstheorie, seinen eigenen Untersuchungen, z. B. über die Giftwirkung der Stoffe in Beziehung zu ihrer Dissociation, oder über die Wirkung auf den Geschmack, und neben anderen auch vorliegender Untersuchung ein etwas zu grosses Gewicht beigelegt hat.

Ch. J. Reed versucht, in einer Arbeit über Elektrochemische Wirkung[1] die allgemeinen Grundgesetze elektrochemischer Vorgänge möglichst frei von Hypothesen darzustellen. Er vermeidet die geläufigen und anschaulichen Begriffe der Ionen, der Lösungstension, des osmotischen Druckes und setzt neue Begriffe wie Elektrogen und Elektrothan ein, womit Substanzen gemeint sind, die unter Erzeugung oder Vernichtung von Elektricität in Reaktion gehen. Er führt den von ihm schon früher konstruirten[2] Unterschied zwischen elektrochemischen und thermochemischen Reaktionen weiter durch, der in Wirklichkeit nicht anders formulirt werden kann, als dass Reaktionen, die nach aussen verwerthbare elektrische Energie abgeben, elektrochemisch heissen, während sie thermochemisch heissen, wenn die reagirenden Stoffe (zu chemischem Kurzschluss) gemischt werden, ohne die freiwerdende Energie in elektrischer Form nach aussen zu geben. Man sieht, dass hier ein Wesensunterschied der Reaktionen nur künstlich konstruirt wird.

Elektronentheorie. — Wir haben im vorigen Jahrbuch bereits bei verschiedenen Gelegenheiten die sog. Elektronentheorie erwähnt, eine Theorie, die die Elektricität als Masse auffasst und den Begriff der elektrischen Elementarquanta einführt. Wir haben über die

1) Journ. of Frankl. Instit. 11. 60; Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1039.
2) Jahrb. 6. 165.

Arbeit von Drude[1] berichtet, der auf Grund dieser Auffassung das elektrische Verhalten der Metalle bespricht, und besonders der Anwendung dieser Theorie auf das elektrische Verhalten der Gase breiteren Raum gewährt. Wie wir S. 38 sahen, hat Nernst in seinem Vortrag dieser Theorie und ihrer Anwendung auf elektrochemische Probleme entschieden das Wort geredet. Es dürfte deshalb geboten sein, die Entwicklung derselben und ihre Fortschritte bis heute zusammenfassend wiederzugeben. Dies kann aber nicht besser geschehen als durch eine gekürzte Wiedergabe eines Vortrages von W. Kaufmann vor der Versammlung der Deutschen Naturforscher und Aerzte, wie er in der Zeitschrift für Elektrochemie[2] erschienen ist.

Die Entwicklung des Elektronenbegriffs. Die moderne Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen, die sog. Elektronentheorie, bedeutet gewissermaassen eine Rückkehr zu Anschauungen, wie sie in den sechziger und siebziger Jahren des vergangenen 19. Jahrhunderts von W. Weber und Zöllner ausgesprochen worden sind, modifizirt durch die Ergebnisse der Maxwell'schen und Hertz'schen Forschungen. W. Weber fasste die elektrischen Erscheinungen auf als die Wirkung elementarer elektrischer Theilchen, sog. elektrischer Atome. Wenn es nun auch Weber gelang, mittels seiner Annahme die damals bekannten elektrodynamischen Vorgänge völlig zu beschreiben, so war doch seine Theorie weit entfernt davon, Gemeingut der damaligen Physiker zu werden. Der Grund für diesen negativen Erfolg mag wohl in der Thatsache zu suchen sein, dass die meisten Gesetze der Elektrodynamik rein phänomenologisch, in Form von Differentialgleichungen ausgesprochen, sich als viel bequemer und einfacher erwiesen, als die Weber'schen Formeln. Hierzu kommt noch, dass Weber gar keinen Versuch macht, die Grösse der von ihm supponirten elektrischen Atome irgendwie zu berechnen und das Rechnungsergebniss durch Anwendung auf andere molekulare Vorgänge zu prüfen. Endlich aber kam hinzu, dass man auf Grund der Arbeiten Faradays und Maxwells schliesslich allgemein zu der Ueberzeugung gelangte, dass bei den elektrischen und magnetischen Vorgängen an Stelle der unmittelbaren Fernwirkung eine zeitliche Fortpflanzung zu treten habe, eine Forderung, die durch das Weber'sche Gesetz nicht erfüllt wurde. Die Abhandlungen Maxwells, sowie die glänzende experimentelle

---

1) Jahrb. 7. 55.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 978.

Bestätigung der Maxwell'schen Resultate durch H. Hertz vom Jahre 1887 an, schienen geeignet, den Weber'schen Anschauungen auch den letzten Rest von Daseinsberechtigung zu nehmen. In der That konnten die neu entdeckten Hertz'schen Wellen überhaupt nur durch die Maxwell'sche Theorie dargestellt werden. Die Maxwell-sche Theorie ist aber den feineren optischen Erscheinungen gegenüber unzulänglich, z. B. hat sich die von Maxwell theoretisch geforderte Beziehung — dass nämlich der optische Brechungsexponent gleich der Quadratwurzel der Dielektricitätskonstante sein solle — bei vielen Körpern, z. B. bei Wasser nicht bewährt; auch hat sie die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Farbe nicht erklären können.

Nach einem ersten noch ungenügenden Versuch Sellmeiers im Jahre 1874 hatte H. v. Helmholtz eine mechanische Theorie der Farbenzerstreuung aufgestellt, deren Grundlage darin besteht, dass den körperlichen Molekülen gewisse Eigenschwingungen zukommen. Im Jahre 1880 zeigte H. A. Lorentz, dass man die Grundlagen zu einer elektromagnetischen Dispersionstheorie ganz analog der früheren mechanischen Theorie erhalten könne, wenn man jedes Molekül als Ausgangspunkt elektrischer Schwingungen bestimmter Periode ansehe, etwa durch Annahme beweglicher, geladener Theilchen im Molekül.

Die nächste Frage ist nunmehr: Wie kommen wir dazu, in einem jeden durchsichtigen Körper das Vorhandensein elektrischer Theilchen anzunehmen? Die Antwort geben uns die Vorgänge bei der Elektrolyse. Nach dem Faraday'schen Gesetz werden von jeder Stromeinheit chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Elemente an den Elektroden ausgeschieden, man kann also den Vorgang so auffassen, als wenn jede chemische Valenz eines jeden im Elektrolyten wandernden Ions mit einer ganz bestimmten unveränderlichen positiven oder negativen Elektricitätsmenge verbunden sei.

In einer zum Gedächtniss M. Faradays im Jahre 1881 gehaltenen Rede weist nun H. v. Helmholtz darauf hin, dass wir aus dem Faraday'schen Gesetz mit Nothwendigkeit auf die Existenz elektrischer Atome schliessen müssen. Da nämlich die geladenen Ionen an den Elektroden als neutrale Körper ausgeschieden werden, so muss dort eine Abgabe der Ladungen oder ein theilweiser Austausch gegen Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens stattfinden. Während dieses Vorganges, der ja nicht momentan stattfinden kann, müssen also die Ladungen, wenigstens für eine kurze Zeit, eine selbstständige Existenz führen können; nichts liegt näher, als diese stets

gleiche Ladungseinheit einer Valenz als ein Elementarquantum der Elektricität, als ein elektrisches Atom zu betrachten. Und wenn ein neutrales Molekül, etwa Chlornatrium beim Auflösen in Wasser in + geladenes Na und — geladenes Cl zerfällt, so ist das Wahrscheinlichste, dass das Na- und das Cl-Atom jedes seine Ladung schon vorher hatte, und dass diese Ladungen nach aussen bloss deshalb unbemerkbar blieben, weil + und — Ladung gleich gross waren. Denkt man sich nun aber einen Lichtstrahl einen NaCl-Krystall durchsetzend, so müssen die Ladungen, resp. die mit ihnen verbundenen Atome in Schwingungen gerathen und die Lichtbewegung beeinflussen. Die elektrolytischen Valenzladungen sind es also, die wir als die in den durchsichtigen Körpern mitschwingenden elektrischen Theilchen zu betrachten haben.

In den Jahren 1890—1893 erschienen sodann eine Reihe von Arbeiten von F. Richarz, H. Ebert und G. J. Stoney, welche sich grösstentheils mit dem Mechanismus der Lichtemission leuchtender Dämpfe befassen, und in denen auf Grund der Ergebnisse der kinetischen Gastheorie versucht wird, die Grösse des von v. Helmholtz supponirten elektrischen Elementarquantums, für das Stoney den jetzt allgemein gebräuchlichen Namen Elektron vorschlug, zu bestimmen. Der Weg zur Berechnung der im Elektron enthaltenen Elektricitätsmenge ist ein sehr einfacher. Die zur elektrolytischen Ausscheidung von 1 ccm irgend eines einatomigen Gases nöthige Elektricitätsmenge wird dividirt durch die Loschmidt'sche Zahl, d. h. die Zahl der in 1 ccm enthaltenen Gasmoleküle. Bei der Unsicherheit dieser letzteren Zahl kann man nur sagen, dass ein Elektron etwa 10^{-10} elektrostatischer Einheiten enthält. Der Werth dieser Zahl wäre ein sehr problematischer, wenn nicht eine Reihe gänzlich verschiedener Methoden (s. w. u.) zu ganz ähnlichen Werthen geführt hätte.

Während so dargethan wurde, dass die beobachteten Erscheinungen mit der Annahme schwingender Ionenladungen der Grössenordnung nach verträglich waren, erschienen unabhängig von einander zwei Arbeiten, durch die die elektromagnetische Lichttheorie gleichsam vollendet wurde. Von diesen Arbeiten beschäftigt sich die eine, von H. v. Helmholtz herrührend, nur mit der speziellen Frage der Farbenzerstreuung in absorbirenden Medien; in der anderen, deren Verf. H. A. Lorentz ist, wird gezeigt, wie man durch die Annahme mitschwingender geladener Theilchen in den lichtdurchlässigen Körpern auch alle Schwierigkeiten aus dem Wege räumt, die sich

einer genügenden Erklärung der Lichtfortpflanzung in bewegten Körpern, z. B. der Aberration des Sternenlichts, entgegenstellten. Die Lorentz'sche Theorie lässt die Maxwell'schen Gleichungen für den freien Aether unverändert bestehen. Ein materieller Körper beeinflusst die optischen und die elektrischen Vorgänge nur durch die in ihm vorhandenen beweglichen Ladungen, während in dem die Zwischenräume erfüllenden Aether alles unverändert bleibt. Eine „Dielektricitätskonstante", wie bei Maxwell, giebt es also als Grundbegriff bei Lorentz nicht mehr.

Einen fast zwingenden Beweis für die Richtigkeit der Lorentzschen Theorie brachte folgende im Jahre 1896 von P. Zeeman entdeckte Erscheinung:

Bringt man einen leuchtenden Dampf, etwa eine Na-Flamme, in ein starkes Magnetfeld, so zeigen die Spektrallinien des Dampfes eigenthümliche Veränderungen, je nach der Sehrichtung im Wesentlichen in einer Verdoppelung oder Verdreifachung bestehend, Aenderungen, die sich auf Grund der Lorentz'schen Theorie völlig voraussagen lassen.

Das Zeeman'sche Phänomen erlaubte es ferner, die mit den schwingenden Ladungen verbundene träge Masse zu bestimmen; und da ergab sich ein Resultat, das ein wenig frappant ist: das schwingende Elektron ist stets negativ geladen, während das positive freiliegt; das Verhältniss von Ladung zu Masse beträgt 17 Millionen E.M.E. (Elektromagnetische Einheiten) pro Gramm; da nur ein Gramm Wasserstoff, d. h. eine Grammvalenz nur 9650 E.M.E. enthält, so folgt daraus, dass die mit dem schwingenden Elektron verbundene Masse nur etwa den zweitausendsten Theil eines Wasserstoffatoms beträgt. Die anfänglich meist stillschweigend eingeführte Annahme, dass das ganze Ion, d. h. chemisches Atom plus Valenzladung, schwinge, muss also fallen gelassen werden; wir müssen vermuthen, dass die Ladung, ebenso wie bei der elektrolytischen Ausscheidung an den Elektroden einer Zersetzungszelle, so auch im lichtemittirenden Molekül selbständige Beweglichkeit hat, und dass die beim Zeeman-Phänomen in Betracht kommende Masse eben die des Elektrons selbst ist.

Damit wären wir denn zu einer Anschauung gelangt, die sich nahezu mit der alten Weber'schen Annahme deckt, mit dem wichtigen Unterschiede allerdings, dass an Stelle der unmittelbaren Fernwirkung die vermittelte, durch den Aether fortgepflanzte Wirkung getreten ist, und dass wir jetzt eine ganz bestimmte zahlenmässige

Vorstellung von der Grösse der elektrischen Atome besitzen. Ferner nahm Weber auf gut Glück hin in seinen theoretischen Betrachtungen stets die positiven Theilchen als die frei beweglichen an. Wir haben jetzt auf Grund des Zeeman-Effektes stets den negativen diese Stellung einzuräumen. Es hat sich ergeben, dass auch bei allen sonstigen Phänomen, bei denen die Elektronen in Betracht kommen, stets das negative Elektron als frei beweglich auftritt. Woher diese merkwürdige Einseitigkeit stammt, ob es gelingen wird, einmal auch das freie positive Elektron nachzuweisen oder ob wir vielleicht an Stelle der dualistischen eine unitarische Auffassung der Elektricität treten lassen müssen, darüber müssen wir die Entscheidung der Zukunft überlassen.

Der Entwicklung des Elektronenbegriffs auf dem Gebiete der Lichttheorie folgte eine ganz entsprechende auf einem rein elektrischen Erscheinungsgebiete: Die elektrischen Entladungen in Gasen hatte man schon lange versucht, als einen der Elektrolyse verwandten Prozess zu betrachten. W. Giese ist es, der zuerst dieser Hypothese durch Untersuchung der Leitung in Flammengasen eine gewichtige Stütze verlieh. Vor allem waren es aber die sog. Kathodenstrahlen, denen man, zum Theil infolge der zu Ende 1895 erfolgten Entdeckung der Röntgenstrahlen, jetzt wieder die grösste Aufmerksamkeit zuwandte. Das Verhalten dieser Strahlen im Magnetfelde, ihre Wärmewirkungen, ihre vermeintlichen mechanischen Wirkungen versuchte Crookes durch die Annahme zu erklären, diese Strahlen beständen aus Gasmolekülen, die an der Kathode negativ geladen, von dieser wie beim elektrischen Kugeltanz abgestossen und in den Röhrenraum hineingeschleudert würden.

Genauere Untersuchungen, namentlich zahlenmässige Prüfungen, erwiesen jedoch die Unhaltbarkeit der Crookes'schen Hypothese. Neuere Untersuchungen ergaben übereinstimmend, dass es nur einer Umänderung der Crookes'schen Hypothese bedürfe, um zu einer widerspruchsfreien Erklärung fast aller Erscheinungen zu gelangen: Man braucht die Kathodenstrahlen bloss als geladene Massentheilchen zu betrachten, die viel kleiner sind, als die gewöhnlichen Atome. Eine ganze Reihe von messbaren Eigenschaften der Kathodenstrahlen ermöglicht es, zu bestimmen, wie gross bei diesen Theilchen die Ladung pro Grammmasse ist. Die erhaltenen Zahlen liegen den beim Zeeman-Effekt gefundenen so nahe, dass man unbedingt der zuerst wohl von E. Wiechert ausgesprochenen Hypothese beistimmen kann, dass wir es in beiden Fällen mit denselben Theilchen, nämlich den Elektronen, zu thun haben.

In einfacher Weise liessen sich jetzt eine Reihe von Folgeerscheinungen erklären. Ein solches mit ungeheurer Geschwindigkeit, nach direkten Messungen Wiecherts, je nach der angewandten Kraft mit $^1/_5$ bis $^1/_3$ der Lichtgeschwindigkeit, fliegendes Elektron, muss, wenn es auf einen festen Körper aufprallt, nothwendig eine explosionsartige elektrische Welle in den Raum hinaussenden, genau wie ein aufschlagendes Projektil eine Schallwelle; wir haben triftige Gründe zu der Annahme, dass die Röntgenstrahlen solche Strahlen seien. Weiter: wenn die Elektronen aus der Oberfläche der Kathode herausfliegen, so müssen sie auch schon in ihrem Innern sich an die Oberfläche heranbewegt haben, d. h. die elektrische Leitung im Metalle besteht wohl auch in einer Wanderung von Elektronen. Diese Elektronentheorie der Metalle ist durch E. Riecke und P. Drude mathematisch durchgearbeitet worden, es ergab sich namentlich für das Verhältniss zwischen elektrischer und Wärmeleitung der Metalle eine Zahl, die mit den Beobachtungen auf wenige Prozent genau übereinstimmt; auch das optische Verhalten der Metalle scheint, soweit die Beobachtungen reichen, mit dieser Theorie in guter Uebereinstimmung zu stehen, und von Ph. Lenard ist gezeigt worden, dass durch Bestrahlung einer Metallfläche mit ultraviolettem Lichte die Elektronen des Metalles in so starkes Mitschwingen versetzt werden können, dass sie mit grosser Geschwindigkeit von der Oberfläche fortfliegen und dann ein ganz ähnliches Verhalten zeigen, wie die gewöhnlichen, durch Entladungen erzeugten Kathodenstrahlen.

Betrachten wir endlich die Leitung in einem beliebigen Gase, das wir durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen oder ultraviolettem Licht, oder auch durch starke Erhitzung leitend gemacht haben, so zeigt sich auch hier, dass eine einwandfreie Erklärung der namentlich von J. J. Thomson und seinen Schülern erhaltenen Resultate nur unter der Annahme wandernder Theilchen im Gase möglich ist. Durch Beobachtung leitender Gase ist es sogar J. J. Thomson gelungen, die absolute Grösse der Ladung eines einzelnen Ions direkt zu messen, wobei sich eine ganz gute Uebereinstimmung mit dem früher besprochenen Werthe des Elementarquantums ergab. Es sei noch hinzugefügt, dass neuerdings noch auf einem dritten, völlig unabhängigen Wege aus den Strahlungsgesetzen des sog. „schwarzen Körpers“ von M. Planck ein nahezu gleich grosser Werth des Elektrons gefunden worden ist.

Aber auch ohne jede äussere Einwirkung vermögen die Elektronen frei aufzutreten: Kurz nach der Entdeckung der Röntgen-

schen X-Strahlen fand nämlich Becquerel, dass Uranverbindungen dauernd, ohne äussere Einwirkung, eine Strahlenart aussenden, die mit den Röntgenstrahlen grosse Aehnlichkeit hat. Weitere Untersuchungen, namentlich seitens des Physikerpaares Curie, ergaben, dass diese Strahlen nicht von dem Uran selbst ausgingen, sondern von gewissen Beimengungen, die durch ein äusserst mühseliges Fraktionirungsverfahren vom Uran getrennt und schliesslich so konzentriert werden konnten, dass sie etwa 50000mal stärker strahlten als das Uran. Es scheint, dass im Endprodukt, das im wesentlichen aus einem Baryumsalze besteht, ein neues Element enthalten sei, dem man den Namen Radium gegeben hat, womit freilich noch keineswegs bewiesen ist, dass gerade dieses neue Element der Ausgangspunkt der Strahlung ist. Von diesen Becquerelstrahlen nun, die man anfangs für nahe verwandt mit den Röntgenstrahlen hielt, fand Giesel und bald darauf Becquerel, dass sie magnetisch ablenkbar und somit viel eher mit den Kathodenstrahlen in Parallele zu stellen seien. Nachdem von Dorn und Becquerel auch die elektrische Ablenkbarkeit festgestellt und, wenn auch nur roh, gemessen war, konnte man für diese Strahlen auch die Geschwindigkeit und die Ladung pro Masseneinheit berechnen, wobei sich der Grössenordnung nach Uebereinstimmung mit den bei Kathodenstrahlen erhaltenen Zahlen ergab. Aus neuesten genaueren Versuchen Kaufmanns scheint sogar eine völlige Uebereinstimmung hervorzugehen.

Wir haben somit in den Radiumsalzen eine Körperklasse, die im Stande ist, von selbst, ohne jede äussere Einwirkung, Elektronen auszuschleudern. Wir stehen bezüglich der Energiequelle sowie des ganzen Mechanismus dieser Erscheinung noch vor einem völligen Räthsel, zumal es sich hier um Geschwindigkeiten zu handeln scheint, die fast gleich der Lichtgeschwindigkeit sind. Gerade das Verhalten der Elektronen bei solch ungeheuren Geschwindigkeiten scheint aber geeignet, über die tiefgehendsten Fragen nach der Konstitution der Elektronen Aufschluss zu geben. Vor allen Dingen lässt sich durch direkte Messung entscheiden, ob die Masse der Elektronen vielleicht nur „scheinbare“, durch elektrodynamische Wirkungen vorgetäuscht ist. Die bislang angestellten Versuche sprechen thatsächlich für die Annahme einer „scheinbaren“ Masse.

Und hiermit kommen wir zu einer Frage, die tief hineingreift in den Bau der Materie überhaupt:

Wenn ein elektrisches Atom bloss vermöge seiner elektrodynamischen Eigenschaften sich genau so verhält, wie ein träges Massentheilchen, ist es dann nicht möglich, überhaupt alle Massen als nur

scheinbare zu betrachten? Können wir nicht statt all der unfruchtbar gebliebenen Versuche, die elektrischen Erscheinungen mechanisch zu erklären, nun umgekehrt versuchen, die Mechanik auf elektrische Vorgänge zurückzuführen? Wir kommen hier wieder auf Anschauungen zurück, die schon von Zöllner vor 30 Jahren kultivirt wurden und neuerdings von H. A. Lorentz, J. J. Thomson und W. Wien wieder aufgenommen und verbessert worden sind: Wenn alle materiellen Atome aus einem Konglomerat von Elektronen bestehen, dann ergiebt sich ihre Trägheit ganz von selbst.

Die Elektronen wären dann also die von so manchem gesuchten „Uratome", durch deren verschiedenartige Gruppirung die chemischen Elemente gebildet werden. Man könnte etwa annehmen, dass unter den unzähligen möglichen Gruppirungen der Elektronen nur eine relativ beschränkte Anzahl genügend stabil ist, um in grösseren Mengen vorzukommen; diese stabilen Gruppirungen wären dann die uns bekannten chemischen Elemente. Durch eine mathematische Behandlung dieser Fragen wird es vielleicht einmal gelingen, die relative Häufigkeit der Elemente als Funktion ihres Atomgewichts darzustellen und vielleicht auch noch manches andere Räthsel des periodischen Systems der Elemente zu lösen.

Aus einer von Boltzmann aufgestellten Gleichung über den Zusammenhang zwischen Entropie eines im Gleichgewicht befindlichen einatomigen Gases und der Wahrscheinlichkeit der stationären Geschwindigkeitsvertheilung unter den einfachen und komplexen Ionen, sowie einer von Planck aufgestellten Gleichung für die Entropie hat M. Planck in einer Arbeit Ueber die Elementarquanta der Materie und der Elektricität[1] einige für die Elektronentheorie wichtige Konstanten berechnet:

Gewicht des Wasserstoffatoms $1{,}64 \times 10^{-24}$ g,

Ein Mol enthält $6{,}175 \times 10^{23}$ Moleküle (O. E. Meyer berechnete $6{,}4 \times 10^{23}$).

1 ccm Gas bei 0° und Atmosphärendruck enthält $2{,}76 \times 10^{19}$ Moleküle (Drude fand $2{,}1 \times 10^{19}$).

Die mittlere lebendige Kraft eines Atomes bei der absoluten Temperatur 1 ist $2{,}02 \times 10^{-16}$ (Drude fand $2{,}65 \times 10^{-16}$).

Das Elementarquantum der Elektricität, d. h. die elektrische Ladung eines positiven einwerthigen Ions oder Elektrons ist $4{,}69 \times 10^{-10}$ elektrostatisch (Richter fand $1{,}29 \times 10^{-10}$, Thomson fand $6{,}5 \times 10^{-10}$).

1) Wied. Ann. der Phys. 4. 564—566.

Schliesslich sei noch ein Artikel von J. A. Fleming (Elektrische Schwingungen und elektrische Wellen[1]) erwähnt, der zwar in Rücksicht auf den Artikel von Kaufmann nichts Neues bietet, jedoch dem englisch sprechenden Publikum als eine werthvolle Zusammenstellung über die Entwicklung und den heutigen Stand der Elektronentheorie empfohlen werden kann.

Katalyse. — Seit langem sind Vorgänge bekannt, in denen durch Anwesenheit gewisser Stoffe, die man Katalysatoren nannte, chemische Reaktionen hervorgerufen zu werden schienen, die ohne Anwesenheit der Katalysatoren nicht eintreten, ohne dass die Katalysatoren eine chemische Veränderung bei dem Vorgang zu erleiden schienen. Zu den bekannteren Vorgängen dieser Art gehört z. B. die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser bei Gegenwart von Platin, die Umwandlung des Rohrzuckers in Lävulose und Dextrose durch Anwesenheit von Säuren etc. Erst vor nicht langer Zeit hat man erkannt, dass man es in allen diesen katalytischen Reaktionen nicht etwa mit der Hervorrufung von Reaktionen, die ohne den Katalysator überhaupt nicht stattfinden, zu thun hat, sondern dass die Katalysatoren nur eine beschleunigende — in manchen Fällen auch eine verzögernde — Wirkung auf Reaktionen ausüben, die ohne sie sehr langsam, z. Th. unmerklich langsam verlaufen. Das Gleichgewicht, welchem die fraglichen Reaktionen zustreben, wird durch die Anwesenheit eines katalytisch wirkenden Stoffes nicht geändert, sondern nur die Geschwindigkeit, mit welcher die Systeme diesem Gleichgewicht zustreben, mit anderen Worten, es wird in dem Ohm'schen Gesetz

$$i = \frac{E}{w},$$

worin i die Reaktionsgeschwindigkeit ist, nicht die Aenderung der freien Energie E der Reaktion vergrössert, sondern der chemische Widerstand w verringert. Diese Erkenntniss konnte naturgemäss vor der Aufstellung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie nicht gewonnen werden, brach sich auch lange nachher noch nicht Bahn. Erst nachdem durch ihre Hülfe die Fragestellung eine sachgemässe wurde, konnten die katalytischen Vorgänge Gegenstand experimentellen Forschens werden. Diese hat aber in der allerneuesten Zeit eine solche Fülle interessanten Materials ergeben, dass wir eine kurze Uebersicht über das bisher Gefundene geben zu müssen glauben,

1) Electrician **46**. 514—516, 551—553, 588—591.

wenn auch die katalytischen Vorgänge zunächst mit der Elektrochemie nicht in direktem Konnex zu stehen scheinen. Diese Uebersicht geben wir am besten an der Hand eines meisterhaften Vortrages von W. Ostwald: Ueber Katalyse.[1]

Die erste Beobachtung dieser Art machte 1834 Mitscherlich. Er fand, dass der Zerfall des Alkohols in Aether und Wasser unter dem Einflusse der Schwefelsäure weder von der wasserentziehenden Wirkung der Säure, noch von der erhöhten Temperatur, noch endlich von der Bildung der Aethylschwefelsäure bedingt sei. Er schliesst: „Zersetzungen und Verbindungen, welche auf diese Weise hervorgebracht werden, kommen sehr häufig vor; wir wollen sie Zersetzungen und Verbindungen durch Kontakt nennen.“

Berzelius fasste ein Jahr später die bekannten katalytischen Reaktionen zusammen: die 1811 von Kirchhof entdeckte Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker durch Kochen mit verdünnten Säuren; die von demselben 1813 nachgewiesene, gleiche Wirkung des Malzauszuges; die 1833 durch Payen und Persoz bewirkte theilweise Isolirung des hierbei wirksamen Stoffes, der Diastase; die 1818 von Thenard untersuchte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Metalle, Oxyde und durch Fibrin; die Wirkung des Platins auf verbrennliche Gasgemenge (J. Davy 1817 und Döbereiner 1822) und endlich zufolge der eben erwähnten Arbeit von Mitscherlich die Aetherbildung. In seiner Definition enthält sich Berzelius jeglichen Erklärungsversuchs und warnt mit Recht vor einem solchen, bevor nicht durch experimentelle Daten eine Grundlage dazu gegeben sei: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisirung hervorgebracht wird.“

Ein weiterer Versuch, die katalytischen Reaktionen zu erklären war die Annahme von Zwischenprodukten und Zwischenreaktionen. Man suchte diese Zwischenprodukte zu isoliren, was in vielen Fällen

---

1) Vortrag in der gemeinschaftlichen Sitzung der naturw. Hauptgruppe der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte. Naturw. Rundschau **16**. Nr. 42 u. 43; Zeitschr. f. Elektroch. 7. 995—1004.

auch gelang. Ihren Ausgang nahm dieser Erklärungsversuch von der klassischen Arbeit von Clément und Desormes 1806 über die Wirkung des Stickstoffoxyds bei der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure mittels Luftsauerstoff. Abgesehen davon, dass man in keinem Falle entscheiden kann ob diese isolirten Zwischenprodukte auch wirklich solche, und nicht etwa Nebenprodukte sind, so lassen sich mit ihrer Hülfe zwar Reaktionsbeschleunigungen, nicht aber Verzögerungen durch Katalysatoren, die sicher festgestellt sind, erklären. Denn maassgebend für den Verlauf einer Reaktion ist die Aenderung der freien Energie bei derselben, welche aber gleich bleibt, ob ein Katalysator vorhanden ist, oder nicht, und der chemische Widerstand, der durch Zwischenreaktionen aber nur verkleinert, nie vergrössert werden kann, da ein Naturvorgang sich nicht ohne Noth den schwierigeren Weg zu seiner Vollendung aussucht. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass in vielen Fällen Zwischenreaktionen bei katalytisch beschleunigten Reaktionen eine Rolle spielen, aber nicht in allen, so dass die Zwischenreaktionshypothese nicht zu einer erschöpfenden Erklärung benutzt werden kann.

Ein anderer Erklärungsversuch ist von Liebig gemacht worden. Er fusst auf einer Infizirung der reagirenden Stoffe durch die lebhafteren molekularen Schwingungen des Katalysators, kann aber, wie alle unbeweisbaren Hypothesen, nur dann auf die exakte Forschung befruchtend wirken, wenn er, wie die Atomhypothese, zu beweisbaren Schlussfolgerungen führt; in diesem Falle war dies nicht der Fall, im Gegentheil, er hat „die ganze Angelegenheit auf ein totes Gleis gefahren.“

Das einzige, was wir bisher mit Sicherheit sagen können, ist: Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert. Ueber den Mechanismus dieser Beschleunigung wissen wir nichts. Zwei Erklärungsversuche müssen jedoch noch genannt werden. Euler nimmt an, dass die Katalysatoren die Eigenschaft haben, in ihrer unmittelbaren Nähe die Konzentration der Ionen, unter denen die Reaktionen stattfinden — er betrachtet alle Reaktionen als Ionenreaktionen —, zu ändern; die Geschwindigkeit einer Reaktion ist aber in erheblichem Maasse von der Konzentration der reagirenden Ionen abhängig. Durch diese Theorie lassen sich zwar manche katalytischen Thatsachen erklären, aber bei weitem nicht alle, z. B. die Thatsache, dass zwei gleichzeitig vorhandene Katalysatoren zusammen oft eine viel grössere Wirksamkeit haben, als sich aus ihren Einzelwirkungen additiv berechnet. Bodenstein

hat für Gase die Hypothese aufgestellt, dass sich in unmittelbarer Nähe der Katalysatoren die Gase so sehr verdichten, dass sie als Flüssigkeiten angesehen werden können; in Flüssigkeiten verlaufen Reaktionen aber im Allgemeinen sehr viel schneller als in Gasen, z. B. verläuft die Esterbildung aus Säure und Alkohol 1000 mal schneller in flüssigem, als in gasförmigem Zustande, wie Berthelot und Péan St. Gilles nachgewiesen haben. Diese Hypothese ist aber auch vor der Hand noch nicht experimentell bewiesen.

Ostwald bespricht diese Hypothesen kritisch und giebt eine Uebersicht über den heutigen Stand unserer durch Experimente gewonnenen Kenntnisse. Er theilt die Katalysen in 4 Gruppen ein:

1. Auslösungen in übersättigten Gebilden. Hierher gehören die unterkühlten und übersättigten Lösungen, also metastabile Systeme, die bei ihrem Uebergang in den stabilen Zustand eine neue Phase bilden. Durch Zusatz der kleinsten Stäubchen kann man den Uebergang hervorrufen. Sie sind aber nicht die Ursache der Umwandlung, denn diese liegt in der Metastabilität des Systems, sondern verursachen nur die Auslösung des Vorganges. Ostwald hat die kleinste Menge zu bestimmen gesucht, die noch eine auslösende Wirkung hat; sie hat sich als sehr klein ergeben, nämlich 10^{-10} bis 10^{-12} g, aber nicht als unmessbar klein, denn noch kleinere Mengen bringen keine Auslösung mehr hervor. An Salz übersättigte Lösungen, die also bei der Umwandlung die feste Phase ergeben, werden nur durch „Keime“ aus gleichem Stoff, wie die entstehende feste Phase, oder durch Keime isomorpher Stoffe zur Krystallisation gebracht, fremde feste Körper, in denen sich der entstehende feste Körper nicht zu lösen vermag, haben keine Wirkung. Uebersättigte Gaslösungen dagegen werden durch jedes Gas ausgelöst, weil sich ja alle Gase in einander lösen. Ist eine Flüssigkeit in Bezug auf zwei Stoffe übersättigt, so kann man durch Hinzufügen eines Keimes einen Stoff zur Krystallisation bringen, während der andere gelöst bleibt, kann also so zu einer fraktionirten Krystallisation gelangen. Hieraus lässt sich vielleicht die räthselhafte Bildung der verschiedensten Stoffe aus ein und derselben Flüssigkeit, dem Blut, im Organismus erklären; ist das Blut eine auf alle diese Stoffe übersättigte Lösung, so wäre es verständlich, dass jedes Organ den Stoff aus dem Blut zum Auskrystallisiren bringt, den es nöthig hat.

2. Katalysen in homogenen Gemischen. Hierher gehören die meisten bekannten katalytischen Erscheinungen. Im Gegensatz zum ersten Fall tritt hier keine neue Phase auf. Ein weiterer Unterschied ist der, dass hier nicht metastabile, im Zustand einer

künstlichen Ruhe, sondern instabile, im Zustand der Umwandlung befindliche Systeme von dem Katalysator beeinflusst werden. Der Katalysator wirkt hier nur beschleunigend auf solche Reaktionen, die auch ohne ihn verlaufen, manchmal allerdings ohne ihn so langsam, dass die Reaktionsgeschwindigkeit keine Messung zulässt. Die Anzahl bekannter Fälle dieser Art ist sehr gross, ja, wahrscheinlich können alle Reaktionen katalytisch mehr oder weniger beschleunigt werden, und alle Körper können als Katalysatoren wirken. Unter letzteren giebt es solche, die die meisten, vielleicht alle Reaktionen beschleunigen, wie die Wasserstoffionen, andere, die nur auf gewisse Reaktionen wirken, wie viele Enzyme. Man muss auch hier, wie im Fall 1 annehmen, dass durch verschiedene Katalysatoren aus derselben Flüssigkeit verschiedene Produkte zur Entstehung gebracht werden können, d. h. dass von mehreren möglichen Reaktionen in derselben Flüssigkeit die eine durch diesen, die andere durch jenen Katalysator besonders stark beschleunigt werden kann; hierfür liegt allerdings noch kein bekanntes Beispiel vor. Einen verwickelten Fall bilden solche Vorgänge, wo die an der Reaktion betheiligten Stoffe selbst noch katalytisch wirken können, die Autokatalyse. Hierzu bildet die Metallauflösung durch Salpetersäure ein vorzügliches Beispiel, die durch die entstehende salpetrige Säure katalytisch beschleunigt wird. In reiner Salpetersäure löst sich Kupfer sehr langsam auf, die Reaktion wird aber mit der Zeit immer stürmischer, überschreitet einen Höhepunkt, um dann bis zum Verbrauch der Salpetersäure abzuklingen. Fügt man der reinen Säure ein Nitrit zu, so ist die Reaktion sofort stürmisch.

3. Heterogene Katalyse. Hierher gehört vor allem die Wirkung von festem Platinmohr auf Reaktionen gasförmiger (Knallgas) oder flüssiger Systeme. Auch die Wirkung der kolloidal gelösten Metalle gehört hierher. Ueber letzteres ist bereits im Jahrbuch berichtet worden.

4. Enzyme. Hier liegen nur qualitative Untersuchungen vor, weil die quantitativen auf grosse Schwierigkeiten stossen. Da die Enzyme z. Z. hauptsächlich physiologisches Interesse habe, so können wir uns damit begnügen, darauf hinzuweisen, dass Verf. auch dieses Gebiet in seine interessanten Erörterungen einbezogen hat.

Während katalytische Reaktionen in homogenen Systemen häufiger untersucht worden sind, sind solche in inhomogenen Systemen bisher nicht behandelt worden. Die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper ohne Katalysatoren ist nach Noyes und Whitney[1] der Ent-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **23**. 689 (1897).

fernung der Konzentration vor der Sättigung proportional. K. Drucker[1] hat im Berichtsjahre zwei Fälle von Katalyse in inhomogenen Systemen verfolgt. Das unlösliche Chromichlorid wird durch Anwesenheit von Chromchlorür in lösliches Chromichlorid umgewandelt. Verf. fand, dass nicht bloss Chromchlorür, sondern fast alle Reduktionsmittel die Umwandlung bewirken, je nach der Natur des Reduktionsmittels mit verschiedener Geschwindigkeit. Da nun der Gedanke nahe lag, eine Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von dem Reduktionspotential anzunehmen, so benutzte Verf. für seine Versuche Mischungen von Ferri- und Ferrosalzen, mit denen man nach Peters[2] durch Aenderung des Mischungsverhältnisses verschiedene wohl definirte Reduktionspotentiale herstellen kann. Hier ergab sich annähernde Proportionalität zwischen Umwandlungsgeschwindigkeit und Potential. Es scheint aber auch die sonstige Natur des Reduktionsmittels von Einfluss zu sein, denn andere Reduktionsmittel gleichen Potentials gaben oft andere Resultate. Bei inhomogenen Reduktionsmitteln, z. B. Kupfer in Kupfersalzlösungen, war die Umwandlungsgeschwindigkeit abhängig von der Berührungsfläche mit dem unlöslichen Chromichlorid. Verf. hält es für möglich, dass das feste Chromichlorid durch die Reduktionsmittel in Chromchlorür umgewandelt werde, und dass dieses dann katalysatorisch wirkt.

Die Untersuchung über den zweiten Fall, die katalytische Wirkung von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen auf die Auflösungsgeschwindigkeit des krystallisirten Arsentrioxyds wurde in einer späteren Arbeit[3] fortgeführt. Hier bekämpft der Verf. zunächst die Auffassung von Bruner und Tollozko,[4] dass die Geschwindigkeit einer Auflösung als Diffusionsfunktion aufzufassen sei. Dann müsste die Lösungsgeschwindigkeit von dem Volumen der Flüssigkeit unabhängig sein, was nicht der Fall ist, wie Verf. an Benzoësäure nachweist. — Verf. fand, dass die Beschleunigung der Auflösung des Arsentrioxyds durch Säuren der Quadratwurzel aus der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist. Auch Hydroxylionen wirken beschleunigend, und zwar stärker als die Wasserstoffionen, ebenfalls proportional der Quadratwurzel aus ihrer Konzentration. $H^{\cdot}$- wie OH'-Ionen wirken so stark, dass die von Noyes und Whitney gefundene Proportionalität der Auflösungsgeschwindigkeit mit dem Abstand vor der Sättigung

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 173—215.
2) Jahrb. **5**. 139 (1898).
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 693—709.
4) Ib. **35**. 283 (1900).

verdeckt wird, z. B. bleibt sie bei Gegenwart von Schwefelsäure bis nahe zum Sättigungspunkt von der Konzentration des schon gelösten Arsentrioxyds unabhängig.

Angelo Coppadoro[1] stellte sich die Frage, ob zwei von demselben Katalysator beschleunigte Reaktionen sich beeinflussen, wenn sie in derselben Flüssigkeit stattfinden. Wasserstoffionen haben eine katalysatorische Wirkung auf die Zuckerinversion und auf die Zersetzung des Methylacetats. Verf. fand, dass Methylacetat in konzentrirten Säuren mit oder ohne Zusatz von Zucker gleich schnell zerlegt wird, und dass Zucker mit oder ohne Anwesenheit von Methylacetat gleich schnell invertirt wird, so dass diese beiden katalytischen Reaktionen sich nicht beeinflussen. In verdünnten Säuren findet allerdings Beeinflussung statt, Zusatz von Zucker erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit des Methylacetats, Zusatz von Methylacetat erniedrigt die Inversionsgeschwindigkeit. Verf. führt diese beiden Erscheinungen auf eine Aenderung des Mediums durch den Zusatz zurück, und schliesst, dass zwei katalytische Reaktionen in demselben Medium sich nicht beeinflussen.

Im Allgemeinen ist bisher die katalytische Wirkung von verdünnten Säuren gemessen worden, weil in den meisten Fällen die Reaktionen durch Anwendung konzentrirter Säuren andere werden. Dies ist jedoch nicht der Fall bei der Hydrolyse der Sulfosäuren in Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls von Säuren katalytisch beschleunigt wird, ohne dass die Säuren im Endprodukt der Reaktion erscheinen, und dieselbe bleibt, auch wenn starke Säuren zugesetzt werden. J. M. Crafts fand nun in einer Arbeit Katalyse in konzentrirten Lösungen,[2] dass hier die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr proportional der Wasserstoffionenkonzentration ist. So steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 35fache, wenn eine 38 proz. Salzsäure statt einer 19 proz. benutzt wird. Auch wenn der 38 proz. Salzsäure die Hälfte ihres Gewichts an Chlorzink zugesetzt wird, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit enorm, trotzdem durch den Zusatz die Dissociation der HCl zurückgedrängt wird. Verf. ist der Ansicht, dass in diesem Falle nicht Wasserstoffionen, sondern die Moleküle $HCl + H_2O$ die Katalysatoren sind, wenn man hier überhaupt von Katalyse reden kann. Für eine rechnerische Verarbeitung des Beobachtungsmaterials müssten Versuche mit verdünnten

1) Gaz. chim. ital. **31**. (1) 425—450.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 236—350; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**. 1350—1361.

Säuren vorliegen, und die Thatsache berücksichtigt werden, dass sowohl der zersetzte wie einer der gebildeten Stoffe starke Säuren sind, also elektrolytisch Wasserstoffionen abspalten.

Es sind noch eine Reihe von Arbeiten über katalytische Reaktionen zu erwähnen, die aber z. Th. keine neuen Gesichtspunkte für die Erklärung der Katalyse geben, und die wir daher nur kurz registriren wollen.

Ruff untersuchte die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids[1] auf verschiedene organische Reaktionen und fand, dass das $AlCl_3$ in sehr vielen Fällen katalytisch wirkt, wo es sich um Umsetzungen wasserfreier Halogenverbindungen handelt. In einem Falle konnte Verf. Zwischenreaktionen fassen, z. B. bei der Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Schwefel, ein Aluminiumchloridschwefeltetrachlorid, $AlCl_3SCl_4$.

W. Ipatiew[2] (Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen) fand, dass in Gegenwart leicht oxydabler Metalle die Zersetzung von wasserfreiem Aethylalkohol in Aldehyd und Wasserstoff sehr beschleunigt wird, und nimmt intermediäre Bildung von Oxyden an.

Die Oxydation des Jodwasserstoffs zu Jod durch Wasserstoffsuperoxyd und andere ähnliche Oxydationsmittel wie $HBrO_3$ und $H_2S_2O_8$ wird in ihrer Geschwindigkeit durch verschiedene Stoffe beeinflusst; J. Brode untersuchte diese katalytischen Wirkungen quantitativ (Katalyse bei der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff).[3] Er fand, dass die Katalysatoren sich in den genannten Oxydationsreaktionen nicht immer gleich verhalten. So wirken Ferri- und Ferrosulfat auf die vier Reaktionen:

1. $HBrO_3 + 6HJ = HBr + 6J + 3H_2O$
2. $H_2S_2O_8 + 2HJ = 2H_2SO_4 + 2J$
3. $H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + 2J$
4. $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

stark, $CdCl_2$ auf 1 und 3 verzögernd, Molybdänsäure und Kaliumchromat wirken auf die Reaktionen 1 und 3, nicht auf die Reaktion 2, Wolframsäure wirkt auf 3 und wahrscheinlich auf 4, nicht dagegen auf 1 und 2. Werden mehrere Katalysatoren zugleich angewendet, so wirken sie zuweilen additiv, manchmal schwächen sie sich gegenseitig, oft aber ist ihre gemeinsame Wirkung erheblich grösser als

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**. 1749—1758.
2) Ib. **34**. 3579—3589.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. 257—307.

die Summe ihrer Einzelwirkungen. Sonst wirkungslose Körper können durch ihre blosse Anwesenheit die Wirkung eines Katalysators verstärken, z. B. Kupfersalze diejenige von Eisensalzen. Wird durch einen Katalysator nur die Geschwindigkeit der Reaktion geändert, so hat man es mit einer reinen Katalyse, der Wirkung durch blosse Gegenwart, wird aber die Ordnung der Reaktion geändert, so hat man es mit Zwischenreaktionen zu thun. Verf. glaubt, dass Wasserstoffionen rein katalytisch wirken, Molybdänsäure und Eisensalze aber mittels Zwischenreaktionen.

Katalysen, bei denen derselbe Stoff je nach der Temperatur Verzögerung oder Beschleunigung hervorruft, hat D. Turbaba genauer untersucht.[1] Der Verfasser hatte bereits im Jahre 1888 festgestellt dass reiner Paraldehyddampf beim andauernden Erwärmen in dem Temperaturintervall von 100—168° keinen nachweisbaren Zerfall in Aldehyd zeigt. Dagegen in Anwesenheit gewisser Substanzen verläuft diese Umwandlung ziemlich schnell, was zum Theil auch früher von Kekulé, Franchimont, Lieben u. a. beobachtet wurde. Dabei hatte es sich herausgestellt, dass dieselben Stoffe, welche bei einer höheren Temperatur die Zersetzung des Paraldehyds in Aldehyd bewirken, bei niedrigen Temperaturen die entgegengesetzte Reaktion, nämlich Polymerisation des Aldehyds zu Paraldehyd einleiten. Derart entgegengesetzte Wirkungen zeigten: HCl, HNO_3, H_2SO_4, $COCl_2$, SO_2, $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $HgBr_2$, $HgCl_2$, B_2O_3 und $B(OH)_3$.

Obige Beobachtungen bildeten den Ausgang der vorliegenden ausführlichen Untersuchung. Da die Reaktion mit einer Volumänderung verbunden ist, so ergiebt sich als bequemste Untersuchungsmethode die Volummessung. Die Versuche wurden bei 50,5° ausgeführt. Zunächst fand Verf. bei einem Zusatz von SO_2, $ZnSO_4$, HCl, $COOHCOOH$ und H_3PO_4 als Katalysatoren zu reinem Paraldehyd eine maximale Volumzunahme im Mittel von 8,19 % des ursprünglichen Volumens (die einzelnen Werthe schwanken zwischen 8,10—8,34); Zusätze von CCl_3COOH, H_2SO_4, B_2O_3, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$, $CuSO_4$ und $CdSO_4$ zeigten eine maximale Volumenzunahme von etwa 8,3 %. Diese Messungen bilden also einen Beweis dafür, dass der Gleichgewichtszustand der Reaktion weder durch die Natur noch die Menge der angewandten Katalysatoren beeinflusst wird.

Im zweiten Theile seiner Abhandlung untersuchte Verfasser den Einfluss der Lösungsmittel und der Konzentration des Paraldehyds

1) Dissert. Tomsk 1901; Zeitschr. f. Elektroch. 8. 70.

auf dessen Gleichgewicht mit Aldehyd, wobei sich herausstellte, dass beide Faktoren von Einfluss sind.

Schliesslich bestimmte Verf. die Umwandlungsgeschwindigkeit des Paraldehyds in wässrigen Lösungen unter dem katalytischen Einflusse einiger Säuren, und fand, dass sie proportional ihrer Dissociation wirken. Folgende Tabelle reiht die katalysatorische Wirkung der Säuren auf diese Reaktion (IV) ein in die sonstigen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit (I), Katalyse des Methylacetats (II) und Inversion des Rohrzuckers (III).

Säuren	I	II	III	IV
Salzsäure	100	100	100	100
Trichloressigsäure .	62,3	68,2	75,4	85
Schwefelsäure . .	65,1	73,9	53,6	54
Oxalsäure	19,7	17,6	18,6	26,6
Monochloressigsäure	4,9	4,3	4,8	8,6

Bredig hat mit einigen seiner Schüler die interessante Aehnlichkeit, die er zwischen der Wirkung von Fermenten und der Wirkung seiner Platinlösungen gefunden hatte,[1] weiter studirt. In einer Arbeit, Anorganische Fermente II, von G. Bredig und K. Ikeda[2] wurde die beschleunigende Wirkung von Platinlösungen auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, sowie der störende Einfluss von „Platingiften" auf diese beschleunigende Wirkung studirt, Vorgänge, die eine besonders stark hervortretende Analogie zwischen den Platinlösungen und den rothen Blutkörperchen zum Ausdruck bringen. Das Platin wirkt in einer Lösung von 100000—500000 l pro g-Atom Pt noch sehr kräftig auf Wasserstoffsuperoxyd, und zwar deutet der Reaktionsverlauf darauf hin, dass es eine Reaktion erster Ordnung ist, wenn auch die mit dieser Annahme berechnete Konstante noch eine schwache Steigung im Verlauf der Zersetzung, also mit abnehmender Superoxydkonzentration erleidet, die zu häufig und regelmässig auftritt, um als Versuchsfehler gedeutet zu werden. Es scheint also das Platin durch die Reaktion doch eine Zustandsänderung zu erleiden. Nach einer Hypothese von Euler[3] und Haber[4] könnten sich diese Verhältnisse durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

1) Jahrb. 7. 275—279.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. 1—68.

3) Öfvers af k. Vetensk. Förhandl. **1900**. 267.

4) Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**. 40 (1898); Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 441 (1901); Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. 513 (1900).



$$y H_2O_2 + n Pt = Pt_nO_y + y H_2O,$$
$$Pt_nO_y + y H_2O_2 = n Pt + y H_2O + y O_2,$$

wobei dann die erste Reaktion mit sehr grösserer Geschwindigkeit stattfindet, als die zweite, sich also im Laufe der Reaktion mehr und mehr eine feste Platinsauerstoffphase Pt_nO_y bildet. Sehr eingehend wurden die vergiftenden Wirkungen verschiedener organischer und anorganischer Stoffe auf die Platinlösung studirt. Die Analogie zwischen Blut und Platin ersieht man am besten aus folgender Tabelle, in welcher in zweiter Spalte die abschwächende Wirkung der in erster Spalte stehenden Stoffe auf die beschleunigende (katalytische) Wirkung des Blutes auf die Wasserstoffsuperoxydzersetzung, nach vorläufigen Versuchen von Schaer, in der dritten Spalte die Wirkung dieser Gifte auf die Katalyse durch Platinlösung angegeben ist. Eine vollkommene Analogie war nicht zu erwarten schon wegen der verschiedenen Versuchsbedingungen. Es sei bemerkt, dass, wie wir schon im vorigen Jahrbuch mittheilten, viele Gifte nicht nachhaltig wirken, dass die Platinlösungen sich von der Wirkung dieser Gifte erholen können, wie es ja auch bei den Blutkörperchen der Fall ist. So erholt sich die Platinlösung nach der Vergiftung mit den sonst sehr stark wirkenden Giften Cyanwasserstoff, Kohlenoxyd, Phosphor, Phosphorwasserstoff etc.

Lähmung der H_2O_2-Katalyse.

Bei Zusatz von	Bei Blut (Schaer)	Bei Platin (Bredig, v. Berneck, Ikeda)
Schwefelwasserstoff .	Tötung der Katalyse	äusserst starke Lähmung
Jod	sehr starke Lähmung	„ „ „
Quecksilberchlorid . .	fast gänzliche Tötung	„ „ „
Quecksilbercyanid . .	sehr starke Lähmung	sehr „ „
Blausäure	äusserst starke Lähmung	äusserst „ „
Hydroxylamin . . .	Tötung	starke Lähmung
Amylnitrit	äusserst starke Lähmung	„ „
Nitrobenzol	geringe Lähmung	sehr schwache Lähmung
Pyrogallol	keine Lähmung	schwache Lähmung
Arsenige Säure . . .	sehr schwache Lähmung	„ „
Kaliumchlorat . . .	schwache Lähmung	keine „
Salpetrige Säure . .	Tötung	schwache „
Anilin	starke Verstärkung der Katalyse	erhebliche „
Phosphor	keine Lähmung	sehr starke „
Schwefelkohlenstoff . .	„ „	starke „
Natriumthiosulfat . .	starke Verstärkung	„ „

Verff. besprechen für einige Fälle die Gründe, aus welchen die beobachteten Lähmungen der Platinkatalyse zu stande kommen können. Vielleicht sind dieselben je nach der chemischen Natur der Gifte verschieden; zu einer allumfassenden Erklärung müssen noch weitere Versuche gemacht werden.

G. Bredig und W. Reinders (Anorganische Fermente III)[1] haben ganz ähnliche Untersuchungen mit Goldsol[2] angestellt. Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende. Mit Goldsol lassen sich ebenso wie mit Platinsol übereinstimmende quantitative Messungen der H_2O_2-Katalyse anstellen. In neutraler und schwachsaurer Lösung ist die katalytische Wirkung des Goldsols kaum merklich, wird aber durch geringen Alkalizusatz enorm gesteigert, so dass die Wirkung von $^1/_{640000}$ g Atom Gold pro Liter noch deutlich sichtbar ist. Mit steigendem Alkalizusatz wächst die katalysirende Wirkung ebenso wie bei der Platin- und der Enzym-Katalyse bis zu einem Maximum, um bei noch weiterem Zusatz wieder zu fallen. Wie bei der Platinkatalyse nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht der Metallmenge proportional, sondern schneller zu. Durch äusserst geringe Mengen gewisser Gifte wird die Wirkung des Goldes stark vermindert. Die Giftwirkung ist viel schneller, wenn das Gift zugesetzt wird, bevor die Lösung mit dem Wasserstoffsuperoxyd in Berührung kommt, bei manchen Fällen sind auch hier Erholungserscheinungen beobachtet. Zusatz von Sublimat beschleunigt, anstatt zu verzögern, wahrscheinlich infolge der Reduktion des Quecksilberchlorids durch H_2O_2, die ihrerseits durch Gold- und Platinsol beschleunigt wird, und der Entstehung eines neuen Katalysators, wahrscheinlich kolloidalen Quecksilbermetalls.

Die gesammten Ergebnisse dieser und der vorjährigen Versuche über die katalytische Wirkung der Metallsole hat G. Bredig in einer Monographie: „Anorganische Fermente; Darstellung kolloidaler Metalle auf elektrischem Wege und Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften; kontaktchemische Studien“ zusammengestellt.[3]

Reaktionsgeschwindigkeit. — Auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren, speziell auf die Beschleunigung

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 37. 323—341.

2) „Goldsol“ nennt Bredig die Lösung des metallischen Goldes, „Platinsol“, von dem vorige Abhandlung handelte, die des Platins, Lösungen, welche entstehen, wenn man zwischen Gold- resp. Platindrähten unter Wasser Funken überschlagen lässt.

3) Verl. von W. Engelmann, Leipzig. 1901.

der Reaktion durch Verunreinigungen der Metalle haben T. Ericson-Aurén und W. Palmaer[1] die de la Rive'sche Hypothese der Lokalströme angewendet und daraus den chemischen Widerstand berechnet. Sie benutzten zu ihren Rechnungen Versuche von T. Ericson-Aurén über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in sauren Lösungen.[2] Bringt man Zink mit Säure in Berührung — Aurén benutzte sorgfältig polirte Zinkdrahtstücke —, so vergeht eine gewisse Zeit, bevor sich die ersten Wasserstoffblasen von dem Zinkstab losreissen. Während dieser Zeit, die Verf. die Induktionszeit nennt, ist die Menge des gelösten Zinks sehr klein. Nach Ablauf derselben steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, die durch das Volumen des in der Zeiteinheit entwickelten Wasserstoffes gemessen wurde, schnell bis zu einem Maximum, hält sich auf demselben längere Zeit konstant, um dann langsam bis Null abzufallen. Die Induktionszeit und das Maximum sind von den Versuchsbedingungen abhängig. Die Induktionszeit ist grösser bei verdünnteren Säuren, sehr viel grösser, wenn organische Substanzen, nicht ganz so gross, wenn anorganische Salze vorhanden sind. Die Temperatur hat auf die Auflösungsgeschwindigkeit einen um so grösseren Einfluss, je konzentrierter die Säure, bei sehr verdünnten Säuren ist sie von geringerem Einfluss, in allen Fällen aber ist ihr Einfluss annähernd so gross wie bei organischen Reaktionen, z. B. der Zuckerinversion. Erhöhung der Temperatur von 10 auf 50° bewirkt in 0,5 bis 0,1 normaler H_2SO_4 eine Beschleunigung von 50 auf 150%. Bei Salzsäure ist der Temperatureinfluss viel geringer. Bei steigender Konzentration wächst die Auflösungsgeschwindigkeit schneller als die Leitfähigkeit. Der Anstieg ist bei Salzsäure steiler als bei Schwefelsäure, weil letztere ja auch ihren Dissociationsgrad schneller ändert. Zusatz von Elektrolyten ändern die Reaktionsgeschwindigkeit mehr oder weniger. Zusatz von Sulfaten ändert die Angriffsgeschwindigkeit der Schwefelsäure merkwürdigerweise wenig, nur Zinksulfat setzt sie stark herab, wie zu erwarten war. Zusatz von Chloriden zur Salzsäure erniedigt sie zunächst etwas, bei weiterem Zusatz steigt die Reaktionsgeschwindigkeit höher, als sie ohne Zusatz war. Bei $CaCl_2$ und $MgCl_2$ — diese Salze weisen bekanntlich auch ein Maximum der Leitfähigkeit auf — wurde bei noch grösserem Zusatz wieder ein Sinken beobachtet. Nichtelektrolyte vermindern die Auflösungsgeschwindigkeit, aber nicht

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**. 1—13.

2) Bihang till Vet. Acad. Handl. **22**. (2) Nr. 4 (1898) 42 Seiten und Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**. 209—253 (1901).

proportional ihrer Menge. Kleinere Mengen wirken verhältnissmässig stärker als grössere. Gleiche Anzahl Moleküle der verschiedenen untersuchten Nichtelektrolyte wirken ungefähr gleich stark.

Verf. glaubt, dass die Auflösungsgeschwindigkeit durch zwei Faktoren bedingt wird, nämlich durch elektrische Lokalströme, auf deren Verlauf die Leitfähigkeit der Lösung von Einfluss ist, und durch direkten Angriff der Säure auf das Metall, welch letzterer noch nicht eintritt, ehe Lokalströme das Zink für den Angriff präparirt haben, also während der Induktionszeit. Durch Salzzusatz wird die Konzentration der Wasserstoffionen und somit der zweite Faktor verringert, die Leitfähigkeit wird aber erhöht und mit ihr der Einfluss des ersten Faktors.

Diese Ergebnisse haben nun Aurén und Palmaer in der oben genannten Arbeit verwerthet. Es zeigte sich, dass mit Hülfe des Gesetzes der Massenwirkung, auf die Gleichung



$$2H^{\cdot} + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + 2H$$

angewendet, die Ergebnisse der Versuche nicht erklärt werden können, wohl aber mit Hülfe der de la Rive'schen Hypothese der Lokalströme. Die elektromotorische Kraft obiger Reaktion, wenn der Wasserstoff sich an Platin entwickeln kann, ist 0,77 Volt; an Zink entwickelt er sich um 0,7, an Blei um 0,64 und an Quecksilber um 0,78 Volt schwerer als am Platin (Ueberspannung). Bei der Auflösung von reinem Zink ist also die die Reaktion treibende Spannung nur 0,07 Volt. Ist das Zink mit Blei verunreinigt, wie es in den Versuchen der Fall war (es enthielt ca. 0,8 % Pb), so entwickelt sich der Wasserstoff vorzugsweise an den verunreinigenden Bleipartikelchen, mit einer freien Energieänderung von 0,13 Volt, wenn die Lösung in Bezug auf Zink- und Wasserstoffionen normal ist. Ist das nicht der Fall, sondern sind die Konzentrationen $C_{H^{\cdot}}$ und $C_{zn^{\cdot\cdot}}$, so erfolgt die treibende Energie der Reaktion nach der Nernst'schen Formel zu

$$e = 0{,}13 + 0{,}0576 \log C_{H^{\cdot}} - 0{,}0288 \log C_{zn^{\cdot\cdot}}.$$

Die treibende Energie wird also schon durch verhältnissmässig geringe Aenderung in der Konzentration der Zinkionen merklich beeinflusst. Ist i die gesammte in allen Lokalelementen fliessende Stromstärke, so ist diese der in der Zeiteinheit entwickelten Wasserstoffmenge proportional. Nennen wir letztere H, so ergiebt sich:

$$i = \frac{H}{0{,}00001036} \text{ Amp.},$$

wenn H in Gramm gezählt ist. Ist der Widerstand der Lokalströme w, so ist ferner $i = \frac{e}{w}$, also in Gramm

$$H = 0{,}00001036 \cdot \frac{e}{w}.$$

Für den inneren Widerstand kann man setzen

$$\frac{1}{w} = \frac{\text{spezifische Leitfähigkeit } \varkappa}{\text{Widerstandskapacität } \Gamma}$$

also:

$$H = 0{,}00001036 \cdot \frac{\varkappa}{\Gamma} \cdot (0{,}13 + 0{,}0576 \log C_{H^\cdot} - 0{,}0288 \log C_{\varkappa n^{\cdot\cdot}}).$$

Hierin ist nur Γ unbekannt und die Zahl 0,13 nicht ganz sicher. Verff. berechneten deshalb nach der Methode der kleinsten Quadrate beide, und fanden für die Ueberspannung am Blei 0,634 Volt statt der 0,64 von Caspari beobachteten Volt und für die Widerstandskapazität 0,255 cm^{-1}. Das ist der Widerstand der den Zinkdraht umspülenden Lösung, wenn die spezifische Leitfähigkeit der Lösung = 1 wäre. Der Werth ist nicht so unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass der Widerstand durch die Wasserstoffbläschen erheblich erhöht wird. Mit diesen Zahlen wurden nun die Entwicklungsgeschwindigkeiten berechnet und mit den beobachteten verglichen. Da der Wasserstoff nicht gewogen, sondern gemessen wurde, so sind die folgenden „berechneten“ Werthe noch auf das Volumen umgerechnet.

Konzentration der Salzsäure	Auflösungsgeschwindigkeit berechnet	Auflösungsgeschwindigkeit beobachtet
0,05	0,050	0,050
0,1	0,128	0,130
0,2	0,295	0,288
0,3	0,475	0,480

Die Uebereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig, ebenso wenig wie die berechnete Ueberspannung des Wasserstoffs am Blei von 0,634 mit der von Caspari beobachteten Zahl 0,64. — Mit dieser Theorie lässt sich auch der auffallende Umstand leicht erklären, dass die Temperatur keinen grossen Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit hat. Unter den nach obiger Gleichung einflussreichen Faktoren werden nur die Leitfähigkeit und die E. M. K. durch Temperaturänderung geändert, beide aber nicht stark, so dass

der Temperatureinfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit auch nicht gross sein kann. — Verallgemeinert lautet die Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit ϱ:

$$\varrho = f \cdot \frac{\varkappa}{\Gamma}\left(\frac{0{,}0575}{n} \log\frac{P_1}{p_1} - 0{,}0576 \log\frac{P_2}{p_2} - \eta\right).$$

Hierin ist:

f ein Proportionalitätsfaktor, der nur durch das gewählte Einheitsmaass der Auflösungsgeschwindigkeit bestimmt ist,

n die Werthigkeit des aufzulösenden Metalles,

P_1 und p_1 Lösungstension und Ionenkonzentration desselben,

P_2 und p_2 „ „ „ des Wasserstoffs,

η die Ueberspannung, $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der Lösung,

Γ die Widerstandskapazität, die in diesem Falle von der Menge des pro Zeiteinheit am Zinkstabe entstehenden Wasserstoffes unabhängig gewesen zu sein scheint, aber im Allgemeinen davon nicht unabhängig sein dürfte.

Osmotische Theorie. Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen. — G. N. Lewis hat seine theoretischen Untersuchungen über physikalisch-chemische Gesetze, über die wir im Vorjahre eingehend berichteten,[1] fortgesetzt, und kommt in einer Arbeit, Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge,[2] durch Einführung eines neuen Begriffes, der „Fugacität" (in den früheren Arbeiten bezeichnet durch Austrittsbestreben einer Molekülart aus einer Phase in eine andere), zu einem Gesetze, das einfach und genau ist, und mehrere andere Gesetze, denen z. Th. ausser der Thermodynamik andere empirische Sätze zu Grunde liegen, zusammenfasst. Die Entwicklung des Verf. stützt sich nur auf die vier Naturgesetze:

1. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik.

2. „ zweite „ „ „

3. Jedes Gas nähert sich bei unendlicher Verdünnung einem Grenzgesetz, nach welchem $Pv = RT$ ist; P ist der Druck, v das molekulare Volumen, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

4. Jede Lösung nähert sich bei unendlicher Verdünnung einem Grenzgesetz, nach welchem $\Pi v = RT$ ist, worin Π den osmotischen Druck darstellt.

Die zwar genaue und allgemeine, aber unbequeme Formel von Clausius

1) Jahrb. 7. 57—65.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 205—226.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{(v_1 - v_2)\,T}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

worin v_1 und v_2 die Molekularvolumina von Dampf und Flüssigkeit, p der Dampfdruck einer verdampfenden Flüssigkeit, T die absolute Temperatur und Q die Wärmetönung bei der Verdampfung ist, ist z. B. durch die Annahme vereinfacht worden, dass $v_1 = \frac{RT}{p}$ ist, was nur bei unendlich grossen Verdünnungen der Fall ist, und dass v_2 gegen v_1 vernachlässigt werden kann, was unter allen Umständen ungenau ist. Daraus ergab sich die bekannte Gleichung:

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Verf. kommt unter Benutzung des Theorems von Poynting zu einer ebenso einfachen, aber exakteren Gleichung. Nach besagtem Theorem ändert sich der Dampfdruck p zu einer Flüssigkeit, wenn man den Gesammtdruck P ändert, gemäss der Gleichung

$$\frac{dp}{dP} = \frac{v_2}{v_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Da p eine Funktion von T und P ist, können wir schreiben

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T dP.$$

Setzen wir Gleichung 2

$$\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \frac{v_2}{v_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

ein, so ergiebt sich

$$\frac{dp}{dT}\left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P,$$

wenn nur ein Stoff vorhanden, also $dp = dP$ ist. Setzt man für dp/dT den Werth aus Gleichung 1 ein, so ergiebt sich

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P = \frac{Q}{v_1 \cdot T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Diese Gleichung repräsentirt die Gleichung von Clausius in vereinfachter Form ohne Verlust an Genauigkeit. Unter Annahme des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes ergiebt sich

$$\left(\frac{\partial \ln p}{dT}\right)_P = \frac{Q}{RT^2}.$$

Dieselbe Gleichung wird mit Hülfe eines Kreisprozesses abgeleitet.

In diese Gleichung 3 nun führt Verf. die Fugacität ψ ein. Die Fugazität ist allgemein das Uebertrittsbestreben einer Molekülart.

d. h. das Bestreben, in eine andere Phase überzugehen, z. B. Lösungstension eines Salzes, Dampfdruck einer Flüssigkeit etc. Sie ist durch folgende Bedingungen gekennzeichnet. Die Fugacität einer Molekülart ist dieselbe in zwei Phasen, wenn diese sich in Bezug auf diese Molekülart im Gleichgewicht befinden; die Fugacität eines vollkommenen Gases ist seinem Druck gleich, man kann sie bei jedem Gase als den Druck auffassen, den das Gas haben würde, wenn die Moleküle sich nicht gegenseitig beeinflussten.

Verf. giebt zwei Wege für die zahlenmässige Bestimmung der Fugacität an, deren erster von dem Henry'schen Gesetz ausgeht, deren anderer auf der Messung der Abweichung eines gewöhnlichen Gases von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz beruht.

Verf. leitet nun die Abhängigkeit der Fugacität vom Druck P ab, wenn die Temperatur T konstant ist, und von der Temperatur, wenn der Druck konstant ist. Zwei Phasen, die dieselbe Temperatur und denselben Druck haben, brauchen nicht im Gleichgewicht zu sein, denn es können ihre Fugacitäten ψ_1 und ψ_2 verschieden sein. Mit Hülfe von Gleichung 3 und dem aus den 4 Grundgesetzen ableitbaren Satz: Der Vertheilungskoefficient zwischen einem Gase und seiner Lösung nähert sich bei konstanter Temperatur mit wachsender Verdünnung einem konstanten Werth, kann man nun folgende Gleichungen ableiten, worin Q die Wärme ist, welche absorbirt wird, wenn ein Stoff irgendwie umkehrbar aus der ersten Phase in die zweite überführt wird:

$$\left(\frac{\partial T \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T}\right)_P = \frac{Q}{RT},$$

und wenn v_1 und v_2 die Molekularvolumina in den beiden Phasen sind

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial P}\right)_T = \frac{v_1 - v_2}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In dieser Gleichung ist RT konstant, kann also unter das Differentialzeichen gebracht werden. Wir führen nun nach dem Vorgang Helm's die Faktoren der Energie ein, die Kapacität H und die Intensität I, deren Produkt die Dimension der Energie hat. Es gehören z. B. zusammen:

Die Kapacitäten	mit den Intensitäten
Volumen	Druck
Oberfläche	Oberflächenspannung
Entropie	Temperatur
Elektricitätsmenge	elektrisches Potential.

Wir werden dann durch Gleichung 4 dazugeführt, das Vorhandensein einer allgemeinen Gleichung von der Form

$$\left(\frac{\partial RT \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial I}\right)_{I_1, I_2, I_3 \ldots} = H_1 - H_2$$

zu vermuthen, und ferner als Gleichung für eine einzige Phase

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\delta I}\right)_{I_1, I_2 \ldots} = H \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Diese Gleichung würde bedeuten, dass, wenn die Fugacität eine Funktion einer Anzahl Energieintensitäten I, I_1, $I_2 \ldots$ ist, das Verhältniss der Aenderung der Grösse $RT \ln \psi$ zur Aenderung von einer Intensität (bei Constanz der anderen) gleich ist der entsprechenden Kapacität. Verf. wendet die allgemeine Gleichung 5 auf verschiedene Energieformen an, indem er sie in jedem einzelnen Fall aus anderen bekannten Beziehungen zwischen Kapacität und Intensität herleitet. Er bekommt so die Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial P}\right)_T = v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

$v =$ Molekularvolumen, $P =$ Druck,

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial t}\right)_{T_1 P_1} = \varsigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

$t =$ Oberflächenspannung, $\varsigma =$ Oberfläche.

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial \pi}\right)_{T_1 P_1} = \varepsilon \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$\varepsilon =$ Elektricitätsmenge, $\pi =$ Potential,

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial T}\right)_P = h \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$T =$ Temperatur, $h =$ Kapacität der Wärme. Führt man die Entropie als Kapacität der Wärme ein, so kommt man zu einem falschen Ausdruck, woraus Verf. schliesst, dass die Entropie nicht die Kapacität der Wärme sei. Ist S die Entropie, so kann $h = +S$ oder $= -S$ sein.

„Die Gleichungen 6, 7, 8 und 9 enthalten alle Fälle, von denen bekannt ist, dass dabei die Fugacität von der Intensitätsgrösse einer Energieform abhängig ist. Die Uebereinstimmung dieser Gleichungen mit Gleichung 5 verleiht der Annahme, dass letztere ein genaues Naturgesetz von einer Allgemeinheit wie wenige andere im Bereiche der physikalischen Wissenschaft darstellt, den höchsten Grad der

Wahrscheinlichkeit. Denn diese Gleichung ist die Bedingung für irgend eine angebbare Zustandsänderung eines einfachen Stoffes." Verf. kündigt eine Abhandlung an, in der die Anwendbarkeit der Gleichung 5 auf Gemische sowie auf rein chemische Vorgänge bewiesen werden soll, so dass sie sich als „das Allgemeine Gesetz physiko-chemischer Vorgänge erweist."

Nach den Ueberlegungen von Drude und Nernst[1] muss mit der elektrolytischen Dissociation eine Kontraktion verbunden sein, die durch das elektrostatische Feld der Ionen erzeugte Elektrostriktion. G. Carrara und M. G. Levi[2] haben die Elektrostriktion in einigen organischen Lösungsmitteln dadurch experimentell nachzuweisen gesucht, dass sie die Molekularvolumina einer Anzahl in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton und Wasser gelöster Stoffe bestimmten. Die Molekularvolumina ändern sich mit der Verdünnung, d. h. mit der Dissociation, und ist die Aenderung naturgemäss dort am deutlichsten, wo die Dissociation sich mit der Verdünnung stark ändert, weniger bei Elektrolyten, bei denen die Dissociation erst bei grosser Verdünnung weitgehend erfolgt, wenig auch bei starken Elektrolyten, die schon in konzentrirten Lösungen stark dissociirt sind.

J. G. Mac Gregor hat im Laufe der letzten Jahre an einer Anzahl Eigenschaften eine von ihm aufgestellte Gleichung

$$P = P_w + k(1-\alpha)n + l\alpha n$$

geprüft,[3] in welcher P und P_w die betreffenden, numerisch ausgedrückten Eigenschaften der Lösung resp. des reinen Wassers bedeuten, k und l Konstante, α den Dissociationsgrad und n die Konzentration. In vielen Fällen, z. B. für das spezifische Gewicht, Oberflächenspannung, Wärmeausdehnung, Viskosität und Brechungsverhältnis etc. ist die Bestätigung der Formel ihm und seinen Schülern gelungen. In einer neuen Arbeit,[4] Ueber die Gefrierpunktserniedrigung in wässerigen Lösungen von Elektrolyten, prüft er die Formel in Bezug auf die Gefrierpunktserniedrigung mit Hülfe von Messungen, die von Archibald und Barnes ausgeführt sind.[5] Die äquivalente Gefrierpunktserniedrigung (Δ) des Wassers durch Zusatz von Salz würde der Formel

$$\Delta = k(1-\alpha) + l\alpha = k + (l-k)\alpha$$

1) Jahrb. **1**. 25.

2) Gaz. chim. ital. **30**. (2) 197—217; il nuov. Cim. (4) **12**. 284—288 (1900).

3) Jahrb. **5**. 80, **6**. 177, **7**. 78 u. a. m.

4) Transact. of the Roy. Soc. of Canada (2) **6**. 3—21.

5) Jahrb. **6**. 111 und **7**. 78.

gehorchen, d. h. die Kurve „äquivalente Erniedrigung — Dissociationsgrad“ sollte eine grade Linie werden. In folgender Tabelle sind die von Mac Gregor berechneten Werthe von k und l zusammengestellt, aus denen sich für verdünntere Lösungen die äquivalente Gefrierpunktserniedrigung berechnen lässt. Bei grösseren Konzentrationen bleibt obengenannte Kurve nicht mehr eine grade Linie d. h. die Formel genügt nicht mehr. In der Spalte 4 der Tabelle sind die Konzentrationen in Grammäquivalent pro Liter angeführt, bis zu welchen die Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werthen von Δ die Versuchsfehler nicht übersteigen, in der 5. Reihe ist die Richtung angegeben, nach welcher die Abweichung bei höheren Konzentrationen stattfindet, wobei + bedeutet, dass die berechnete Erniedrigung grösser ist, als die beobachtete, — das Gegentheil:

	k	l	$\frac{\text{g äq.}}{\text{Liter}}$	ber. — beob.
KCl	2,032	3,682	0,3	—
$NaCl$	2,071	3,741	0,1	—
HCl	1,564	3,664	0,1	—
K_2SO_4	1,097	2,780	0,1	+
Na_2SO_4	1,098	2,812	0,3	+
H_2SO_4	0,881	2,746	0,6	?

Bei den Sulfaten ist die beobachtete Erniedrigung zu klein, vermuthlich, weil man es hier mit einer zweistufigen Dissociation zu thun hat, die bei höheren Konzentrationen die Anwendung obiger einfacher Formel unmöglich macht; Schwefelsäure zeigt bis zu 0,6 norm. diese Erscheinung nicht, bei grösseren Konzentrationen ist sie nicht gemessen. Die Abweichungen der beiden Chloride sind bis zu den Konzentrationen 0,4 nicht gross, aber deutlich vorhanden, während die Salzsäure erhebliche Abweichungen schon bei 0,2 norm. zeigt.

Verf. berechnete nun die Gefrierpunktserniedrigungen von Gemischen $KCl + NaCl$, $HCl + NaCl$, $KCl + NaCl + HCl$, $K_2SO_4 + Na_2SO_4$, $HCl + H_2SO_4$ nach der Formel

$$\Delta = k_1(1 - a_1)n_1 + l_1 a_1 n_1 + k_2(1 - a_2)n_2 + l_2 a_2 n_2 + \ldots,$$

worin die Buchstaben wieder dieselbe Bedeutung haben wie oben, und die Indexzahlen die Zugehörigkeit dieser Werthe zu den einzelnen gemischten Elektrolyten angeben. Es zeigte sich, dass die Formel für verdünnte Lösungen gültig ist, und zwar bis zu Konzentrationen hinauf, bis zu welchen eine Gültigkeit nach den oben beschriebenen Berechnungen für die ungemischten Salze überhaupt zu erwarten war.

Umgekehrt kann man aus den Beobachtungen die molekulare Gefrierpunktserniedrigung durch undissociirte Moleküle und durch Ionen berechnen. Folgende Tabelle giebt das Resultat einer solchen Berechnung:

	undissociirte Moleküle	freie Ionen
KCl	2,032	1,841
NaCl	2,071	1,871
HCl	1,498	1,841
K_2SO_4	2,194	1,853
Na_2SO_4	2,196	1,875
H_2SO_4	1,762	1,831
Durchschnitt	1,893	1,850.

Es ergiebt sich also für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung durch Ionen der von der Theorie geforderte Werth, während die Abweichungen bei den undissociirten Molekülen z. Th. ziemlich gross sind, wenn auch der Durchschnitt keine grossen Abweichungen von 1,86 aufweist. Berücksichtigt man aber in letzterem Falle die Unsicherheiten der zur Berechnung benutzten Zahlen, so kann man auch mit dieser Uebereinstimmung zufrieden sein.

Nicht mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen in Uebereinstimmung zu bringen sind Untersuchungsergebnisse von A. Smiths, der durch Messung der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigungen den Faktor i (= 1 + Dissociationsgrad) der van't Hoff'schen Gleichung

$$pv = iRT$$

zu ermitteln suchte. 1897 hatte er durch Dampfspannungmessungen eine Zunahme von i mit wachsender Konzentration bei Lösungen von NaCl, KOH und Rohrzucker gefunden. Er wiederholte die Untersuchungen mit einem verbesserten Apparat (Untersuchungen mit dem Mikromanometer[1]), und bestätigte den Befund. Ausdehnung der Versuche auf H_2SO_4 und $CuSO_4$ ergab ein ähnliches Resultat, während bei KNO_3 i mit wachsender Konzentration abnimmt, wie die Dissociationstheorie verlangt. Sorgfältiges Fernhalten der Luft ändert die Resultate nicht; dieselben sind mit denjenigen von Dieterici in Uebereinstimmung. In einer anderen Arbeit (Bestimmung der Dampfspannungserniedrigung von Lösungen mittels der Bestimmung der Siedepunktserhöhungen[2]) beschreibt Smiths einen verbesserten Beckmann'schen Apparat und

1) Versl. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam **1899/1900**. 160—173.

2) Ib. **1899/1900**. 471—480. 714—719.

findet, dass i in NaCl- und KCl-Lösung von 0,5 Mol./Liter ein Minimum hat, welches bei den Dampfspannungsmessungen vielleicht wegen der höheren Temperatur nicht gefunden wurde, weil es dort in anderem Konzentrationsgebiet liegt. KNO_3 verhält sich auch nach diesen Messungen im Sinne der Dissociationstheorie normal. Später beschreibt Smiths eine andere Methode für die genaue Bestimmung der Siedepunktserhöhung[1] und führt Messungen an Seifenlösungen[2] aus. Natriumpalmitat verhält sich normal. Schliesslich hat Smiths seine Messung der Dampfspannungserniedrigungen auf die Salze $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $AgNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ ausgedehnt (Ueber den Verlauf des Faktors i als Funktion der Konzentration[3]), und fand bei allen, ausser $Sr(NO_3)_2$ Abnahme von i bei wachsender Konzentration. Smiths sucht die Ausnahmen durch eine anomale Aenderung der Beweglichkeit durch die Aenderung der Konzentration zu erklären.

Des Zusammenhanges wegen sei hier gleich eine 1902 erschienene zusammenfassende Arbeit Smiths' erwähnt (Verlauf des Faktors i bei mässig verdünnten wässerigen Lösungen[4]). Aus der Diskussion der Resultate, deren Einzelheiten wir auf das nächste Jahrbuch verschieben wollen, sei Folgendes erwähnt. Verfassers Resultate stimmen gut mit denen Kahlenbergs überein, Verfasser schliesst sich aber der Ansicht Kahlenbergs, dass die Dissociationstheorie von Arrhenius unhaltbar sei (vgl. S. 43), nicht an; Verf. meint, dass überhaupt die Molargewichtsbestimmungen in nicht sehr verdünnten Lösungen nicht immer Aufschluss darüber geben, ob ein Körper dissociirt ist, oder nicht, und dass in solchen Lösungen Ionen neben Polymerisations- und Associationsprodukten bestehen können, die alle mit einander im Gleichgewicht sind. „So lange die Unrichtigkeit dieser Annahme noch nicht mit Sicherheit bewiesen ist, darf die Dissociationstheorie von Arrhenius, welche der Chemie so manche und wichtige Dienste geleistet hat, nicht verlassen werden.“

Auch Chroustchoff[5] hat kryoskopische Untersuchungen an NaCl, KBr, K_2SO_4 und Zucker angestellt, hat aber durch Vergleich mit den Konzentrationen keine Regelmässigkeiten erhalten können. Er benutzte als Thermometer ein Platinwiderstandsthermometer nach Callendar und Griffiths, und bestimmte den Wider-

---

1) Ib. **1900/1901**. 31—36.
2) Ib. **1900/1901**. 112—116.
3) Ib. **1900/1901**. 642—647.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**. 385—432.
5) Comptes rendus **131**. 883—886 (1900), **132**. 955—957 (1901).

stand mittels der Wheatstone'schen Brücke, deren Einstellungen mit einem Mikroskop beobachtet werden konnten. 0,02 mm Verschiebung entsprachen 0,0001°. Ist C die Erniedrigung in $^1/_{2000}$°, und P die Konzentration in Grammen, so ist

	für $P=$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$
C/P	für NaCl =	120,2	121,5	120,6	120,9	121,3	—
„	für KBr =	59,9	—	—	60,9	58,2	56,1
„	für K_2SO_4 =	47,5	—	53,5	—	55,5	—
„	für Zucker =	—	12,0	12,2	12,3	—	—

Die Resultate stimmen ungefähr mit denjenigen von Ponsot überein. Man sieht, dass C/P für NaCl konstant ist, für KBr fällt es, für K_2SO_4 und Zucker steigt es mit wachsender Verdünnung.

Recht genaue und interessante Untersuchungen über den Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten[1] hat E. H. Loomis veröffentlicht. Es wurden sehr viele Stoffe untersucht, und gefunden, dass mit wenigen Ausnahmen alle, zu $^1/_{100}$ normaler Lösung gelöst, dem Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,0186° ertheilten. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ergab sich so bei n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Glycerin, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Dextrose, Laevulose, Mannit, Dulcit, Salicin, Chloralhydrat und Anilin zu 1,85—1,86. Ausnahmen waren Acetamid mit 1,83, Methylalkohol mit 1,82, Aethylalkohol mit 1,84, Aether mit 1,50. Bei einigen Stoffen ändert sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ganz schwach mit der Konzentration, bei den meisten bleibt sie konstant. Für verdünnte Lösungen stimmt die van't Hoff'sche Formel:

$$\text{Mol.-Gefrierpunktserniedrigung} = \frac{RT^2}{1000\lambda} = \frac{1,98(273)^2}{1000 \cdot 79,3} = 1,86$$

(λ = Schmelzwärme von 1 g Eis), bei höheren Konzentrationen muss man aber statt der Gleichung $RT = pv$, auf Grund derer die van't Hoff'sche Gleichung abgeleitet ist, die van der Waals'sche Formel einsetzen, woraus sich das Steigen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung mit der Konzentration begreifen lässt. Eine solche Steigung war vorhanden bei Rohrzucker, Milchzucker und Maltose, konstant bleibt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bei Laevulose, Dextrose, Mannit, Dulcit, Glycerin und Chloralhydrat (hier sind also die Boyle und Gay-Lussac'schen Gesetze noch gültig), während n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Acetamid, Anilin und Salicin eine Abnahme zeigen. In allen Fällen ist aber

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 32. 3 (1900) und 37. 407—425 (1901).

die Aenderung gleichmässig, d. h. die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ändert sich linear mit der Konzentration, nirgends zeigt sich ein Maximum oder Minimum. Ferner ist die Aenderung nur schwach, nur bei Anilin sinkt der Werth von 1,86 bei äusserster Verdünnung auf 1,74 bei m = 0,2, d. i. 4 mal so stark, wie sonst beobachtet wurde. Diese Abnahme, die sich übrigens bei einer Anzahl untersuchter Benzolderivate wiederfand, lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass in den dieselbe aufweisenden Lösungen sich Molekülaggregate vorfinden, deren Zahl und Zusammengesetztheit mit der Zunahme der Konzentration wächst. Dieselbe Annahme dürfte auch zur Erklärung der abnorm niedrigen Werthe in verdünntester Lösung bei Aethyl- und Methylalkohol, Aether, und Acetamid heranzuziehen sein. Im Allgemeinen ist aber zu schliessen, dass die Nichtelektrolyte nicht die geringste Dissociation in äusserster Verdünnung erleiden. Die Frage nach der Association will Verf. zum Gegenstand weiterer Untersuchungen machen.

W. F. Magie hat auf Grund thermodynamischer Betrachtungen eine Formel mit mehreren Korrektionsgliedern für die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen aufgestellt und experimentell bestätigt[1], und gezeigt, dass schon die erste Annäherung in der allgemeinen Formel für nicht zu konzentrirte Lösungen genügt, woraus sich Proportionalität zwischen Konzentration und Erniedrigung ergiebt.[2] Ist dieselbe nicht vorhanden, so ist sicher auf Dissociation oder aber auf Polymerisation zu schliessen.

Mit einigen anderen Lösungsmitteln als Wasser, die dissociirende Kraft haben, haben F. Garelli und V. Bassani kryoskopische Versuche gemacht. Zunächst[3] fanden sie die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Arsenbromür zu 194,2, gemessen mit gelöstem Benzol, Bromoform, Jod und Arsenjodür. Der Gefrierpunkt des reinen Arsenbromür ist 30,3°. Nach der Raoult'schen Regel berechnet sich die Molekularerniedrigung zu $315 \cdot 0{,}62 = 195{,}3$ in guter Uebereinstimmung. Arsenchlorür und Zinnjodid scheinen in Arsenbromür dissociirt zu sein, da sie eine grössere Gefrierpunktserniedrigung verursachen, Antimonchlorür, das eine kleinere Erniedrigung, und Antimonbromür, das eine Erhöhung hervorruft, scheinen mit auszufrieren. Antimonbromür,[3] welches bei 99,6° schmilzt, erleidet durch in ihm gelöstes Diphenylmethan und Diphenyl

1) Physic. Rev. **9**. 65—85 (1899).
2) Ib. **12**. 240—244 (1901).
3) Rend. d. R. Ac. dei Lincei Roma **10**. (1) 255—262 (1901).

eine molekulare Erniedrigung von 264 (Tolloczkow fand 267), Antimonchlorür, Arsenbromür und Bromoform verursachen eine zu kleine Erniedrigung, krystallisiren also wahrscheinlich mit aus. Arsenbromür bewirkt eine molekulare Erniedrigung von 340, scheint also erheblich dissociirt zu sein. Die Messungen mit Methylenjodid als Lösungsmittel[1] verursachten Schwierigkeiten, weil dasselbe sich durch Belichtung zersetzt (es wurden deshalb rothe Messgefässe genommen) und der Erstarrungspunkt sich durch leicht eintretende Unterkühlung schwer feststellen liess; Verff. fanden ihn bei etwa 4°. Da Versuche mit gelöstem Aethylenbromid, Benzol und Jod übereinstimmend die molekulare Erniedrigung 140 ergaben, nahmen Verff. diesen Werth als normal an. Für Schwefel ergab sich, wie in CS_2 und C_6H_6, das Molekulargewicht $S_8 = 256$, für Zinnjodid 602,1 statt 625,5, Arsenjodid 432 statt 454,6 und für Quecksilberjodid 443,4 statt 454,12.

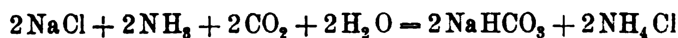
Die kryoskopischen Untersuchungen in unorganischen Lösungsmitteln von St. Tolloczkow[2] beziehen sich auf die Lösungsmittel $SbCl_3$, $SbBr_3$, $AsBr_3$ und $SnCl_4$, für welche die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen zu 184, 267, 206, resp. 305 gefunden wurden. Die Werthe für $SbCl_3$ und $SbBr_3$ stimmen mit den aus der van't Hoff'schen Formel mit den Schmelzwärmen 13,37, resp. 9,73 g cal. berechneten Werthen auf etwa 5% überein. Da die Löslichkeit anorganischer Stoffe in allen diesen Lösungsmitteln sehr klein ist, konnten keine sicheren Schlüsse auf eine etwaige dissociirende Kraft gezogen werden, nur für $SbCl_3$ ergab sich ein zweifelloses Dissociationsvermögen, welches z. B. für KCl sehr merklich, für $HgCl_2$ nicht gross, aber sicher vorhanden ist. Auch $AsBr_3$ und AsJ_3 geben grosse Erniedrigungen, Tolloczkow meint aber, dass ein Austausch von Halogen mit dem Lösungsmittel stattfindet, Bildung von $SbCl_2J$, $SbCl_2Br$, $AsClJ_2$ etc. Andere Salze, wie $BiCl_3$ ergaben Gefrierpunktserhöhungen, so dass anzunehmen ist, dass sie beim Gefrieren mit auskrystallisiren. Dasselbe ist der Fall für $BiBr_3$ in $SbBr_3$ und $SbBr_3$ in $AsBr_3$. Schwefel hat in $AsCl_3$ das Molekulargewicht $S_8 = 256$, Jod das Molekulargewicht J_2.

Einige Anwendungen elektrochemischer Verfahren und Theorien auf rein chemische Fragen. — Eine hochinteressante und besonders lehrreiche Arbeit, in der gezeigt wird, wie die Anwendung

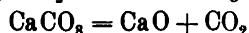
1) Mitt. a. d. Ak. in Ferrara **1901**. 1—11; Gaz. chim. ital. **31**. (1) 407—416 (1901).

2) Bull. d. Akad. d. Wissensch. in Krakau **1901**. 1—22.

physikalisch-chemischer Denkweise zur Klärung empirisch gefundener, für die Industrie wichtig gewordener Reaktionen sehr viel beizutragen im stande ist, ist diejenige von G. Bodländer und P. Breull über Bildung des Natriumbicarbonates.[1] Die Reaktionen, welche dem Ammoniaksodaprozess zu Grunde liegen, sind:



$$2\,NaCl + 2\,NH_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + 2\,NH_4Cl$$

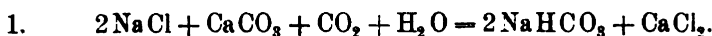


$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$



$$CaO + 2\,NH_4Cl = CaCl_2 + 2\,NH_3 + H_2O,$$

oder nach Addition und Streichung der auf beiden Seiten der Gleichung stehenden Stoffe:

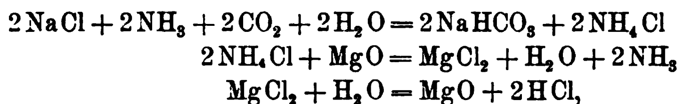


$$1. \quad 2\,NaCl + CaCO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3 + CaCl_2.$$

Diese Reaktion bildet ein Beispiel für die Unrichtigkeit des Berthelot'schen Prinzipes, welches aussagt, dass diejenige Reaktion von selber verläuft, bei welcher am meisten Wärme entwickelt wird. Uebergiesst man Natriumbicarbonat mit einer Chlorcalciumlösung, so wird Kohlensäure entwickelt, und es bildet sich Kochsalz und Calciumcarbonat, d. h. die Reaktion 1 verläuft von selber von rechts nach links; bei diesem Verlauf werden aber pro Grammmolekül Umsetzung 16000 cal. verbraucht, die Wärmetönung der Reaktion ist also negativ. Wollen wir also die umgekehrte, im Sodaprozess stattfindende, und mit einer Wärmeentwicklung von 16000 cal. verbundene Reaktion hervorrufen, so müssen wir von aussen Arbeit hinzuführen. Mit anderen Worten: Die Aenderung der Gesammtenergie der Sodaprozessreaktion hat das umgekehrte Vorzeichen wie die Aenderung der freien Energie. Verff. erläutern an diesem Beispiel die Begriffe der freien und der Gesammtenergie. In Anlehnung an die elektrischen Bezeichnungsweisen und an die Gasspannung schlagen Verff. vor, das chemische Potential oder die freie Energie eines Grammäquivalentes, die nur von der Entfernung des Systems vom Gleichgewicht abhängig ist, „chemische Spannung“ zu nennen; multiplizirt man mit ihr die Menge des vorhandenen reaktionsbedürftigen Stoffes, so erhält man die Arbeitsfähigkeit des Systems. Es ist sehr wichtig, die freie Bildungsenergie der technischen Reaktionen zu bestimmen, die nur für wenige Reaktionen bisher bekannt ist.

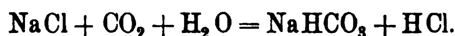
Verff. nahmen nun zunächst die Reaktion des Prozesses in seiner idealen Ausgestaltung, d. h. unter Gewinnung freier Salzsäure in Angriff, nämlich die Reaktion:

1) Zeitschr. f. angew. Chem. **1901**. 381—390, 405—413.



$$2\,NaCl + 2\,NH_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + 2\,NH_4Cl$$
$$2\,NH_4Cl + MgO = MgCl_2 + H_2O + 2\,NH_3$$
$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl,$$

oder addirt:



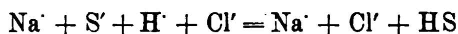
$$NaCl + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + HCl.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur und bei Atmosphärendruck der Kohlensäure verläuft auch diese Reaktion von selbst von rechts nach links, also entgegengesetzt wie im technischen Prozess. Die Wärmetönung der Reaktion von rechts nach links ist negativ, d. h. Salzsäure kühlt sich ab, wenn man sie mit Natriumbicarbonat zusammenbringt. Hier verläuft die Reaktion also auch gerade umgekehrt, wie sich aus dem Berthelot'schen Prinzip ergiebt. Da die Reaktion von rechts nach links von selbst verläuft, muss die freie Energie derselben positiv sein. Die Wärmetönung ergiebt sich indirekt zu —6200 cal., direkt gemessen ergab sich — 4020 cal., worin allerdings die Wärmetönungen für die Auflösung des Bicarbonats und für die Ausfällung des entstandenen Kochsalzes, für die Sättigung des bei der Reaktion entstehenden Grammmoleküls Wasser mit Kochsalz und Bicarbonat und für die Arbeitsleistung bei der Ueberwindung des Atmosphärendruckes seitens der gebildeten Kohlensäure enthalten ist; durch diese Vernachlässigungen erklärt sich die Abweichung von den berechneten —6200 cal. Da aber bei der späteren Bestimmung der elektromotorischen Kraft dieser Reaktion dieselben Fehlerquellen eingehen, so ist dieser Werth bei der Benutzung der Helmholtz'schen Formel benutzt worden. Man sieht, dass die Kenntniss der freien Bildungsenergie dieser technisch so wichtigen Reaktion durchaus erforderlich ist, um die günstigsten Bedingungen der Temperatur, der Konzentration und des Druckes für den Prozess herausfinden zu können. Dieselbe wurde nun auf mehreren verschiedenen Wegen, über welche wir im Einzelnen in dem Kapitel „elektrische Energie" berichten werden, zu ca. 38300 Joule = 52 Pferdekraftsekunden pro Aequivalent Umsetzung bestimmt, auch ergab sich eine recht gute Uebereinstimmung zwischen Wärmetönung und freier Energie im Sinne der Helmholtz'schen Formel, worüber ebenfalls unter elektrischer Energie nachzusehen ist. Für die Berechnungen musste die Löslichkeit des Natriumbicarbonates in Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration bestimmt werden. Es ergab sich, dass die erhaltenen Werthe in verdünnten Kochsalzlösungen sehr gut mit dem Nernst'schen Gesetz der Löslichkeitsbeeinflussung stimmten, nicht aber in konzentrirteren, dass also in diesen die Konzentration der

Ionen kein genaues Maass für ihre relative aktive Masse ist und dass diese vielmal grösser sein kann als jene. Die Löslichkeit war in konzentrirten Lösungen sehr viel kleiner, als wie sie nach dem genannten Nernst'schen Gesetz hätte sein dürfen.

Die Kenntniss der Thermochemie der Lösungen ist von H. von Steinwehr[1] durch eine Anzahl sehr exakter Messungen bereichert worden. Um sehr kleine Wärmemengen, die in einem Calorimeter entwickelt werden, zu bestimmen, reichen die gewöhnlichen Thermometer nicht aus, wohl aber geben Eisen-Konstantenthermoelemente noch Aenderungen von $^1/_{10000}$ Graden an. Gab die zu untersuchende Reaktion eine Wärmeentwicklung, so erzeugte Verf. in einem anderen Calorimeter eine gleiche Wärmemenge durch eine Wärmequelle von berechenbarer und regulirbarer Heizkraft (Glühlampe) und setzte die beiden Löthstellen des Thermoelementes in die beiden Calorimeter, es so als Nullinstrument gebrauchend. War die Wärmetönung der zu untersuchenden Reaktion negativ, so brachte er die Heizquelle in dasselbe Calorimeter und kompensirte die Wärme damit, das Thermoelement ebenfalls als Nullinstrument benutzend. Zunächst wurde die Verdünnungswärme der Salz- und Schwefelsäure und die Neutralisationswärme von Baryum- und Natriumchlorid gemessen. Sodann wurde die Dissociationswärme einer Anzahl organischer Säuren bestimmt.

Setzt man zu dem als vollkommen dissociirt anzusehenden Natriumsalz einer schwachen Säure (HS) eine starke Säure, so findet eine Reaktion



$$Na^{\cdot} + S' + H^{\cdot} + Cl' = Na^{\cdot} + Cl' + HS$$

statt. Die Wärmetönung dieser Reaktion setzt sich aus der vorher (siehe oben) gemessenen Verdünnungswärme der starken Säure und dem negativen Werth der Dissociationswärme zusammen und wird gemessen, woraus sich Letztere ergiebt. Die Anzahl Moleküle der durch den Zusatz zur Vereinigung gebrachten Ionen der schwachen Säure lässt sich aus den Dissociationskonstanten derselben und den Konzentrationen von Natrium- und Chlorionen berechnen, und somit auch die molekulare Dissociationswärme. Folgende Tabelle enthält die bei den Temperaturen t gemessenen Dissociationswärmen, sowie den Temperaturkoefficient in einigen Fällen. Bei den mehrbasischen Säuren gilt der Werth für die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms.

---

1) Dissert. Göttingen; Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 185—199.

	Cal.	t°	Temperaturkoefficient
Ameisensäure	—366	13,07	
Essigsäure	—304	16—19	
Propionsäure	—247	12,7	
	—189	16,6	26,4
Buttersäure	+277	15,47	27
	+387	19,58	
Isobuttersäure	+535	17,56	30
	+402	13,1	
Valeriansäure	+911	17,58	23
	+805	13,0	
Dichloressigsäure	+1665	10,9	7,6
	+1713	17,2	
Benzoësäure	—570	12,74	100
	—495	13,5	
Salicylsäure	—1317	13,45	
Blausäure	—11100	13—17	
Phenol	—5940	14,6	
	—6025	11,5	
Flusssäure	+3006	19,5	
Bernsteinsäure	—565	16,4	40
Weinsäure	—863	15	50
	—1022	11,2	
Borsäure	—3860	18,2	
	—4040	16,4	
	—4140	13,6	

Die Uebereinstimmung zwischen den von Arrhenius und Euler aus den Dissociationskonstanten nach der van't Hoff'schen Formel berechneten Werthen und denjenigen Werthen für Buttersäure bei 15 und 35°, Benzoësäure und Salicylsäure für 0 und 30°, die mit dem vom Verf. gemessenen Temperaturkoefficienten berechnet sind, ist gut.

Zur Berechung der Verdünnungswärmen nach der Kirchhoff'schen Formel hat Jüttner einen Beitrag geliefert.[1] Der Streit über die Kirchhoff'sche Formel und das Babo'sche Gesetz ist sehr alt. Erstere berechnet die Verdünnungswärme aus der Dampfspannungsänderung. Nach ihr muss die relative Dampfdruckerniedrigung durch Erhöhung der Konzentration abhängig sein von der Temperatur, während das Babo'sche Gesetz fordert, dass die Temperatur keinen Einfluss hat. Da die Dampfspannungsmes-

1) Dissert. Breslau 1901; Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 76—118.

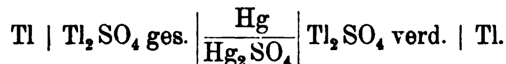
sungen bisher zu ungenau waren, konnte somit die Kirchhoff'sche Formel nur in einem Falle einigermaassen bestätigt werden. Verf. giebt eine vorzügliche Uebersicht über alles, was bisher über diese Frage veröffentlicht ist. Sodann benutzt er zur Berechnung von Dampfspannungen die Bestimmungen der Gefrierpunkts- und Siedepunktsänderungen, die bekanntlich einen bemerkenswerthen Genauigkeitsgrad erreicht haben; wo darüber Zahlen nicht vorlagen, wurden neue Messungen gemacht. Die zum Vergleich nöthigen Verdünnungswärmen wurden ebenfalls gemessen. Die besten Bestimmungen liegen für KCl und KNO_3 vor, und für diese konnte das Kirchhoff'sche Gesetz quantitativ bestätigt werden. Für einige andere Salze oder gelöste Stoffe konnte eine qualitative Bestätigung (in Bezug auf das Vorzeichen) erbracht werden; im Allgemeinen sind aber die experimentellen Daten zu solchen Rechnungen noch zu ungenau.

Die „fiktive" (theoretische) Lösungswärme,[1] d. h. die Lösungswärme des festen Salzes in seiner gesättigten, während des Lösungsvorganges dieselbe Konzentration beibehaltenden Lösung lässt sich direkt nicht bestimmen. Sie wird aus der Auflösungswärme in einer verdünnteren Lösung und der Verdünnungswärme berechnet. E. Cohen giebt zwei elektrische Messmethoden zur experimentellen Bestimmung der fiktiven Lösungswärme[2] und kündigt Messungen damit an. Mit der Konzentrationskette



Ag | ges. $AgNO_3$-Lösung — verd. $AgNO_3$-Lösung | Ag

kann man die freie Energieänderung bei der Auflösung und den Temperaturkoefficienten der freien Energie messen, und aus der Helmholtz-schen Gleichung die Aenderung der Gesammtenergie, die Lösungswärme berechnen. Da bei Stromentnahme jedoch Ueberführung eintritt, so ist die Kenntniss der Ueberführungszahl nöthig. Die Ueberführung wird vermieden, wenn man Elektroden zweiter Art zwischenschaltet, z. B.



$$\mathrm{Tl} \mid \mathrm{Tl_2SO_4}\ \text{ges.} \left| \frac{\mathrm{Hg}}{\mathrm{Hg_2SO_4}} \right| \mathrm{Tl_2SO_4}\ \text{verd.} \mid \mathrm{Tl}.$$

Aus der Elektromotorischen Kraft E, dem Temperaturkoefficient $\frac{dE}{dT}$ und der calorimetrisch zu messenden Lösungswärme der verdünnten Lösung W_1 ergiebt sich die fiktive Lösungswärme L (ε_0 ist die Faraday'sche Konstante)

$$L = W_1 - 2\varepsilon_0\left(E - T\frac{dE}{dT}\right).$$

1) Vergl. unter Jäger, Kapitel Normalelemente.

2) Versl. kon. Akad. von Wetensch. **1900/1901**. 285—290.

Die Verdünnungskonstante von Salzlösungen bestimmte A. Colson.[1] Verdünnt man eine NaCl-, KCl- etc. -Lösung, so kühlt sich die Flüssigkeit ab. Diese Abkühlung ist um so geringer, je höher die Temperatur. Trägt man die Temperatur als Abscisse, die Verdünnungswärme als Ordinate auf, so erhält man eine gerade Linie, die die Temperaturaxe in einem bestimmten Punkt schneidet. Dort wird also die Verdünnungswärme Null, es ist dort der „tote Punkt der Verdünnung". Diese Temperatur ist eine jedem Salz eigenthümliche Konstante, natürlich unabhängig von der Konzentration der verdünnten Lösung. Verf. fand für eine gesättigte und eine $^1/_{10}$ gesättigte Chlornatriumlösung denselben todten Punkt bei 52°, z. B. für 100 ccm gesättigte KCl- resp. NaCl-Lösung mit 400 Wasser:

Temperatur t^0	Aenderung von t durch Verdünnung	Temperatur t^0	Aenderung von t durch Verdünnung
NaCl 15	— 0,715	KCl 13,4	— 0,465
36,7	— 0,25	29	— 0,31
43,8	— 0,15	40,3	— 0,21
46,6	— 0,085	41,5	— 0,20
53,5	+ 0,03	46,3	— 0,145
54,2	+ 0,03	56,3	— 0,07
		92,8	+ 0,18

Für KCl liegt der Schnittpunkt bei 64,5°, für Na_2NO_3 bei 116°, bei KNO_3 bei 122°. Die beiden letzteren Punkte sind durch Extrapolation gefunden.

Ein ureignes Gebiet der Elektrochemie ist die Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Körper. Verdanken wir doch den elektrochemischen Arbeiten Davy's die Erkenntniss, dass es überhaupt keinen absolut unlöslichen Körper giebt. Auch hat uns erst die Verfeinerung der Methoden der Leitfähigkeitsmessung und die Benutzung der osmotischen Theorie der Stromerzeugung die Möglichkeit verschafft, die Löslichkeit der sehr schwer löslichen Körper quantitativ zu bestimmen. Es ist dies ein wichtiges und lohnendes Arbeitsgebiet für den Elektrochemiker, wichtig, weil die Unkenntniss der Löslichkeit schwer löslicher Salze für die analytische Chemie ein oft schwer empfundener Mangel war, lohnend, weil wir heute noch über die Löslichkeit vieler der wichtigsten analytischen Niederschläge sehr ungenau instruirt sind. Ein typisches Beispiel bildet das Jodsilber. Die rein chemischen Methoden versagen hier völlig. Müsste man doch etwa 300000 l gesättigte Jodsilberlösung eindampfen, um 1 g Jod-

1) Comptes rendus **133**. 1207—1209.

silber zu bekommen. Die Angaben über die Löslichkeit schwankten zwischen 40- bis 1×10^{-8} Mol pro Liter, z. B. war der von Kohlrausch und Rose durch Leitfähigkeitsmessungen gefundene Werth etwa 30 mal so gross als die durch Potentialmessungen gefundenen. F. Kohlrausch und F. Dolezalek haben deshalb die Leitfähigkeitsmessungen mit Beachtung aller Vorsichtsmaassregeln wiederholt. (Die Löslichkeit des Bromsilbers und Jodsilbers im Wasser.[1]) Die Salze wurden gewonnen, indem die betreffenden Säuren in eine Silbernitratlösung hinüberdestillirt wurden. Sie wurden sehr lange ausgewaschen. Alle Apparate, mit denen die Salze in Berührung kamen, waren aus Jenaer Glas gefertigt; Glashähne wurden vermieden, weil der an ihnen abgeriebene Glasstaub erhebliche Fehler verursachte. Die Kohlensäure der Luft wurde sorgfältig bei allen Manipulationen ferngehalten; so wurden die Atemgase des Experimentators abgeleitet, weil die Kohlensäure, wenn sie unter dem Partialdruck, mit welchem sie sich in den Atemgasen befindet, mit der Lösung in Berührung kommt, die Leitfähigkeit der AgBr-Lösung um etwas, die der AgJ-Lösung um das 40fache erhöht, auch bei geöffneten Fenstern. Das Lösungswasser wurde von Luft sorgfältig befreit, und zur Auflösung des Silberbromids nur dann genommen, wenn seine Leitfähigkeit auf 0,2 % konstant blieb. Bei Jodsilber genügte eine solche Konstanz nicht. Hier wurde das Wasser vorsichtig auf das Salz gegossen, die Leitfähigkeit gemessen, dann geschüttelt und wieder gemessen; die Leitfähigkeitszunahme ist dann nur dem gelösten Jodid zuzuschreiben. Das Verfahren wurde mit Bromid kontrollirt. Die Temperatur muss sehr sorgfältig beobachtet werden, denn eine Temperatursteigerung von 0,1° hat auf die Leitfähigkeit des Wassers einen grösseren Einfluss als das ganze gelöste Jodsilber. Da das feste Jodsilber etwa 7 mal so gut leitet als reines Wasser, so muss man gründlich absitzen lassen, und die Elektroden müssen so angeordnet sein, dass möglichst wenig Stromlinien durch den Bodensatz gehen. Dies war von Kohlrausch und Rose nicht beachtet worden, woraus sich der hohe von ihnen gefundene Löslichkeitswerth (60×10^{-8}) erklärt. Das Wasser muss vorher mit Platinschwarz digerirt werden, weil es sonst seine Leitfähigkeit durch Berührung mit den Elektroden merklich ändert. Man sieht, dass solche Messungen zu den schwierigsten Präcisionsmessungen der Elektrochemie zu rechnen sind. Um der Sättigung sicher zu sein, schüttelten Verff. das Wasser mit dem Salz bei höherer Temperatur und liessen

1) Sitzungsber. d. kgl. Akad. d. Wiss. Berlin, **41**. 1018—1023.

dann auf die Messtemperatur abkühlen. Die Resultate sind folgende Bromsilber erhöht die Leitfähigkeit des Wassers von 1×10^{-6} auf $1{,}075 \times 10^{-6}$, beide Zahlen für 21,0°. Das Aequivalentleitvermögen des AgBr nach den Wanderungsgeschwindigkeiten zu 131 gerechnet, ergiebt eine Löslichkeit von

$$0{,}57 \times 10^{-6} \text{ g Aeq./Liter oder } 0{,}000107 \text{ g/Liter.}$$

Die Löslichkeit wächst mit steigender Temperatur, etwa 4% pro Grad. Jodsilber erhöht die Leitfähigkeit des Wassers bei 20,8° um $0{,}002 \times 10^{-6}$, woraus sich, unter Annahme von 130 für die Aequivalentleitfähigkeit, die Löslichkeit des Jodsilbers zu

$$0{,}015 \times 10^{-6} \text{ g Aeq./Liter} = 0{,}0000035 \text{ g/Liter}$$

ergiebt, mit einem zugelassenen Fehler von $\pm\, 0{,}003 \times 10^{-6}$ Mol pro Liter. Verff. haben die aus Spannungsmessungen vorliegenden Zahlen mit den ihren verglichen, nachdem jene nach der van't Hoff'schen Formel über den Zusammenhang zwischen Lösungswärme und Temperaturkoefficienten der Löslichkeit auf 21° umgerechnet waren. Es ergab sich

	Goodwin	Thiel	Specketer	Danneel	Kohlrausch und Dolozalek
AgBr . .	0,52	0,64	1,96	—	$0{,}57 \times 10^{-6}$,
AgJ . .	0,0071	0,0077	0,017	0,011	$0{,}015 \times 10^{-6}$.

Hiernach reihen sich die aus den Leitfähigkeitsmessungen ermittelten in die aus der Elektrodenspannung gewonnenen Werthe so gut ein, dass „von einem Gegensatz nicht die Rede sein kann. Die Thatsache, dass eine ihrer Kleinheit wegen überhaupt an der Grenze der Messbarkeit liegende Grösse, wie die Löslichkeit des Jodsilbers, sich nach den beiden ganz verschiedenen Bestimmungsarten von ungefähr gleichem Betrage ergiebt, ist schon an sich beachtenswerth".

C. Immerwahr hat ihre vorjährige Arbeit,[1] Bestimmung der Löslichkeit von Schwermetallniederschlägen auf elektrochemischem Wege vervollständigt.[2] Sie bestimmte das Potential von Amalgamen der Metalle Blei, Quecksilber, Cadmium und Zink gegen eine gesättigte Lösung des zu untersuchenden schwerlöslichen Metallsalzes bei Anwesenheit eines leichtlöslichen Salzes mit demselben Anion. Die Lösungen wurden so hergestellt, dass in der Zelle ein leichtlösliches Salz der Metalle Cd, Zn, Hg oder Pb mit einem Fällungsmittel gefällt und letzteres bis zu 0,05 Normalität im Ueberschuss zugegeben wurde. Häufig änderte sich nach der Fällung

1) Jahrb. 7. 200.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 477—483; Dissert. Breslau 1900.

das Potential im Sinne einer abnehmenden Ionenkonzentration bis zu einem Grenzwerth. Hier dürfte wohl das Unlöslicherwerden der Salze durch Zusammenballen des Niederschlages veranlasst sein (vgl. S. 90 ff.). Einige andere Unregelmässigkeiten traten bei einigen Salzen auf. So scheinen die Chromate nicht beständig zu sein. In einigen Fällen ist der Niederschlag kein einheitliches chemisches Individuum, der Niederschlag fällt in wechselnder chemischer Zusammensetzung aus, was sich durch verschiedene Resultate bei Parallelversuchen verräth. Ist die Konzentration des schwer löslichen Salzes niedriger als ein durch die Potentialdifferenz Metall-Wasserstoff gegebener Werth, so tritt Wasserstoffentwicklung auf und das Potential ändert sich mit der Zeit im Sinne wachsender Ionenkonzentration. Für die analytische Chemie genügt die Kenntniss der Löslichkeit bei Gegenwart des Fällungsmittels. Das wahre Löslichkeitsprodukt lässt sich oft nicht daraus berechnen, weil die Konzentration der fällenden Ionen S'', O'' etc. nicht bekannt ist. Aus den Potentialmessungen ergiebt sich die Ionenkonzentration c aus der Nernstschen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_0}{c},$$

worin C_0 diejenige Ionenkonzentration ist, deren osmotischer Druck gleich dem Lösungsdruck des betreffenden Metalles ist. Verf. hat eine grosse Anzahl von Salzen gemessen; folgende Tabelle erfolgt, wenn man die gemessenen Salze für jedes einzelne Metall nach abnehmendem Kationengehalt ihrer Lösungen ordnet.

$Hg^{\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$
Chromat	Carbonat	Chlorid
Phosphat	Hydroxyd	Bromid
Carbonat	Oxyd	Jodid
Chlorid	Cyanid	Rhodanid
Rhodanid	Sulfid	—
Bromid	—	—
Oxyd	—	—
Jodid	—	—
Cyanid[1]	—	—
Sulfid	—	—

1) Hierunter sind überall diejenigen Lösungen gemeint, die den Niederschlag in $n/20$-KCN suspendirt enthielten.

$Pb^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$
Chlorid	Chlorid[1]	Jodid
Bromid, Rhodanid	Bromid	Bromid
Chromat	Jodid	Chlorid
Jodid	Chromat	Phosphat
Phosphat	Phosphat	Hydroxyd (Anf.-W.)
Carbonat	Hydroxyd (Anf.-W.)	Carbonat
Cyanid	Carbonat	Cyanid
Hydroxyd?	Cyanid	Sulfid
Sulfid	Hydroxyd (End.-W.)	—
—	Sulfid	—

Hieraus ergeben sich für alle vier Metalle, wo Messungen darüber vorliegen, die Reihenfolgen: Chromat, Phosphat, Carbonat, Cyanid, Sulfid, und für die drei Metalle, mit denen die Halogene Niederschläge geben, die Reihenfolgen: Chlorid, Bromid, Jodid. Von den Metallen, die damit lösliche Salze bilden, zeigt Cd in den direkt mit den obigen vergleichbaren Lösungen noch die gleiche Reihenfolge, in den Lösungen ohne gleichanionischen Zusatz aber nicht mehr, und Zn in beiden Fällen die umgekehrte. Bei den letzteren Lösungen legen allerdings auch andere Anzeichen die Vermuthung abnormer Verhältnisse nahe. Ordnet man umgekehrt bei gleichbleibendem Anion und wechselnden Kationen die Reihenfolge der gefundenen Kationenkonzentrationen im abnehmenden Sinne, so ergiebt sich im Allgemeinen eine den Elektroaffinitäten der Kationen entsprechende Reihenfolge. Die folgende Tabelle giebt für einige dieser Salze die bezügliche Zusammenstellung.

	Hg	Cu	Cu[2]	Pb	Cd	Zn
Carbonat	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	—	Anfg. ca. 10^{-7} Ende $1{,}2 \cdot 10^{-9}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$
Phosphat	$6 \cdot 10^{-12}$	—	—	Anfg. $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ Ende $1{,}6 \cdot 10^{-7}$	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$
Cyanid	$2{,}7 \cdot 10^{-35}$	$7{,}10 \cdot 10^{-21}$	—	Anfg. $2 \cdot 10^{-6}$ Ende $1{,}8 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$8{,}9 \cdot 10^{-9}$
Chlorid	$5{,}5 \cdot 10^{-14}$	—	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2{,}4 \cdot 10^{-1}$
Bromid	$6{,}5 \cdot 10^{-18}$	—	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5{,}6 \cdot 10^{-1}$
Jodid	$2{,}9 \cdot 10^{-24}$	—	$9{,}6 \cdot 10^{-9}$	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-3}$	1,12

1) Diese Reihenfolge der Haloïdsalze bei Cd und Zn ist diejenige, welche sich unter Zusatz der drei Kaliumsalze der betreffenden Anionen ergab. Die Resultate in den Lösungen dieser Elektrolyte ohne die erwähnten Zusätze würden mit denen der analogen Messungen bei den übrigen Metallen nicht direkt vergleichbar sein, da hierbei stets ein Ueberschuss dieser Fällungsmittel vorhanden war.

2) Dieser Werth für die Konzentration der Cu-Ionen im CuCl ist der von Bodländer (Aachener Naturforscher-Versammlung) für eine gesättigte, wässerige

Diese unverkennbaren Gesetzmässigkeiten zeigen, dass den maximalen Ionenkonzentrationen und somit nach Abegg und Bodländer[1] den Löslichkeiten ein — wenn auch nicht streng — additives Schema zu Grunde liegt, derart, dass die Löslichkeit im Wesentlichen das Resultat einer Eigenschaft der beiden miteinander verbundenen Ionen ist, die von ihrem Verbindungszustande nicht abhängt. Aus den in den Tabellen ersichtlichen Reihenfolgen ergiebt sich, dass diese Eigenschaft die Elektroaffinität ist. Die unzweifelhaft vorhandenen und erkennbaren individuellen Einflüsse des Verbindungszustandes, welche bewirken, dass das additive Schema nicht streng zutrifft, erweisen sich hiermit als nicht stark genug, um den Einfluss der beiden maassgebenden Elektroaffinitäten zu überwiegen.

Rothmund[2] hat eine Formel für die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten aufgestellt, die durch den Versuch bestätigt wurde. Nach dem Nernstschen Gesetz sollten Nichtelektrolyte und Elektrolyte ihre Löslichkeit gegenseitig nicht beeinflussen; dass dies dennoch der Fall ist, lässt darauf schliessen, dass die Ionen auch auf die gelösten Moleküle in irgend einer Weise eine Wirkung ausüben. Abegg äussert in der sich an Rothmund's Vortrag anschliessenden Diskussion die Ansicht, dass man zur Erklärung solcher Fälle vielleicht eine Verbindung von gelösten Molekülen und Lösungsmittel annehmen müsse, wie es z. B. bei der Lösung von Ammoniak und Harnstoff in Wasser der Fall ist, wodurch die aktive Masse des Lösungsmittels vermindert wird; in solchen Fällen müssen sich auch Nichtelektrolyte beeinflussen. Rothmund betrachtet einen Kreisprozess, aus dem hervorgeht, dass die Löslichkeitsbeeinflussung eine gegenseitige sein muss; wenn ein Nichtelektrolyt die Löslichkeit eines Elektrolyten beeinflusst, z. B. Phenol die des K_2SO_4, so muss der letztere auch die Löslichkeit des ersteren beeinflussen, weil man sonst zu einem perpetuum mobile gelangt.

Wie wir im vorigen Jahrbuche berichteten,[3] hat Ostwald einen Fall beschrieben, der die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Stoffes von der Korngrösse des Bodenkörpers bewies. G. A. Hulett hat diese Erscheinung in einer Arbeit Beziehung zwischen Ober-

Lösung angegebene. Da die gemessene Lösung salzsauer war, so würde der eigentliche Werth noch etwas kleiner sein. Dementsprechend würden sich auch die Werthe von CuBr und CuJ, die auf CuCl bezogen sind, noch etwas verringern.

1) Jahrb. 6. 8.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 675—677.

3) Jahrb. 7. 204.

flächenspannung und Löslichkeit[1] genauer experimentell verfolgt. Sublimirt man Schwefel gegen eine ebene Platte, so dass er auf derselben kleinere und grössere Tröpfchen bildet, so bemerkt man nach einiger Zeit, dass die kleinen Tropfen verschwinden, die grösseren sich vergrössern. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die kleineren Tröpfchen eine grössere Dampfspannung haben als die grösseren. Aehnlich verhält es sich mit Niederschlägen. Niederschläge, die gleich nach der Fällung noch durch's Filter gehen, ballen sich beim Stehen zusammen, eine dem Analytiker geläufige Erscheinung, d. h. die kleinen Partikelchen verschwinden und die grösseren wachsen. Das kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, dass die kleineren Theilchen eine grössere Löslichkeit haben, als die grösseren.

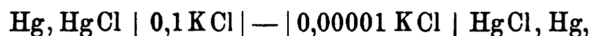
Verf. untersuchte zunächst die Löslichkeit des Gypses. Um das Minimum der Löslichkeit zu bestimmen, wurden grosse Gypsstücke mit Wasser von der Leitfähigkeit $1{,}2 - 1{,}3 \times 10^{-6}$ bei 25° digerirt (Thermostat von 0,05° Konstanz), nicht geschüttelt, da dabei der Gyps zerrieben wird und seine Löslichkeit steigt. Die Leitfähigkeit stieg bis 0,002206 Ω^{-1} cm^{-1}. Diese „normal gesättigte" Lösung wurde zur Darstellung von Lösungen verschiedener Konzentration benutzt, deren äquivalente Leitfähigkeiten gemessen wurden, um für die späteren Versuche eine Kurve zu haben, aus der man die zu den beobachteten Leitfähigkeiten gehörigen Konzentrationen direkt entnehmen könnte. Die Tabelle s. S. 168. Die Ausgangslösung wurde eingedampft und ergab 2,085 g $CaSO_4$, entsprechend 0,01533 Mol. pro Liter bei 25°. Versetzte man die normal gesättigte Lösung mit feinem Gypspulver, durch Reiben in einer Achatschale gewonnen, so stieg die Leitfähigkeit in $^1/_2$ Minute auf 0,002530, entsprechend 2,542 = 0,0187 Mol./Liter. Zerreiben mit Quarzpulver brachte auch keine grössere Löslichkeit hervor. Eine solche Lösung maximaler Sättigung ging in 168 Stunden wieder auf die Leitfähigkeit 0,002210 zurück. Dann wurde die Korngrösse gemessen. Es wurden keine Körner gefunden, die kleiner als 2μ ($\pm$ $0{,}1\mu$) waren, die meisten hatten die Grösse 2μ, einige waren $3-4\mu$, die grössten 5μ. Ueber 2μ scheint die Löslichkeit nicht mehr mit der Korngrösse zu variiren. Feinst gepulverter Gyps dagegen enthielt Stücke von 48μ bis herab zu $0{,}2\mu$. Abnahme der Grösse von 2 bis $0{,}2\mu$, erhöht also die Löslichkeit um etwa 20%. — Baryumsulfat hat eine viel kleinere Leitfähigkeit, musste also sehr sorgfältig gereinigt werden. Hier stieg die Leitfähigkeit

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. 385—406.

durch Zerreiben von $2,7 \times 10^{-6}$ auf $4,8 \times 10^{-6}$, entsprechend einer Löslichkeit von 2,3 auf 4,15 mg/Liter, also um 80 %. Mit Quarzpulver zerriebenes Baryumsulfat hatte sogar eine Löslichkeit von 4,6 mg/Liter, also 100 % mehr als grobkörniges. Beim Stehen sank die Leitfähigkeit wieder auf den alten Werth von $2,7 \times 10^{-6}$. Natürlicher Baryt erwies sich als verunreinigt, die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung von grobem Korn war wieder $2,7 \times 10^{-6}$, gepulvert aber 7×10^{-6}, also 160 % erhöht. — Rothes Quecksilberoxyd wurde mehrfach dekantirt (die dekantirten Theilchen hatten einen sichtlich helleren, mehr in's Gelbe gehenden Farbenton, als die zurückbleibenden gröberen Theile). Die gröberen Theile lösen sich so wenig, dass die Leitfähigkeit des Lösungswassers keine messbare Aenderung erleidet. Mit Schwefelwasserstoff aber färbte sich die Lösung, und so konnte die Konzentration calorimetrisch bestimmt werden. Die normal gesättigte Lösung des grobkörnigen rothen Oxyds war 50 mg = 0,000231 Mol./Liter, die des fein zerriebenen und dadurch gelb gewordenen Pulvers (etwa 0,1 μ) 150 mg = 0,000694 Mol./Liter.

Die Aenderung der Oberflächenenergie muss gleich der Aenderung der freien Energie sein, die eintritt, wenn man die Konzentration einer Lösung von dem Werth für grobkörniges Material auf den für feines Material erhöht. Die Zahlen, die Verf. beobachtet hat, lassen sich für eine Schätzung der gemeinsamen Oberflächenenergie zwischen Lösung und festem Körper verwenden und ergeben einen Werth von der Grössenordnung 100—150 Ergs.

Eine elektrische Methode, sehr kleine Mengen von Elektrolyten nachzuweisen, beschreibt M. Oker Blom;[1] die zu entdeckenden Elektrolyte müssen jedoch verschieden schnell wandernde Ionen haben. Bei physiologischen Versuchen fand der Verf., dass das Zwischenschalten einer Lösung mit einem fremden Stoff in eine Konzentrationskette auf die E. M. K. der letzteren einen erheblichen Einfluss ausübt. Eine Kette der Zusammensetzung:



$$\mathrm{Hg, HgCl} \mid 0{,}1\,\mathrm{KCl} \mid - \mid 0{,}00001\,\mathrm{KCl} \mid \mathrm{HgCl, Hg},$$

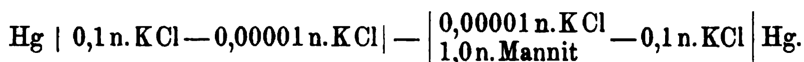
in der sich die beiden KCl-Lösungen direkt berühren, hat eine bestimmte kleine E. M. K. Schaltet man aber zwischen beide einen Elektrolyten, etwa einen Streifen Filtrirpapier mit solchem getränkt, so ändert sich die E. M. K. merklich. Schaltet man z. B. einen 3 mm breiten, etwa 15 mm langen Filtrirpapierstreifen ein, der mit folgenden Stoffen (Spalte 1) in der angegebenen Konzentration (Spalte 2)

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 37. 665—672.

getränkt ist, so hat die obige Kette die in Spalte 3 angegebenen Potentialdifferenzen in Millivolt:

Zwischen- körper	Konzen- tration	Millivolt	Zwischen- körper	Konzen- tration	Millivolt
HCl	1,0	103—107	Milchsäure	0,001	6—9
„	0,1	54—95	„	0,0001	2—4
„	0,01	32—50	H_2KPO_4	1,0	35—48
„	0,001	4—7	„	0,1	30—38
Milchsäure	1,0	84—102	„	0,01	21—22
„	0,1	50—62	„	0,001	4—9
„	0,01	34—41	„	0,0001	2—4.

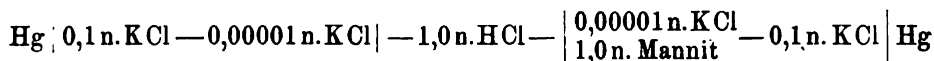
Man sieht, dass die Konzentration des eingeschalteten Zwischenkörpers von grossem Einfluss ist. Versuche mit Basen zeigten, dass die E. M. K. von denselben in entgegengesetzter Richtung verändert wird, als von den Säuren. Um nun alle Eigenkräfte der Kette auszuschliessen, benutzte Verf. die Kette


Hg | 0,1 n. KCl — 0,00001 n. KCl | — | 0,00001 n. KCl / 1,0 n. Mannit — 0,1 n. KCl | Hg.

Bei unmittelbarer Berührung der Elektrolyte 0,00001 n KCl mit und ohne Mannit, war die E. M. K. der Kette 0, schaltete man aber zwischen dieselben HCl oder NaOH, so ergab sich sofort eine Spannung

HCl	1,0 n.	+ 53	bis	+ 64	Millivolt,
„	0,1 n.	+ 46	bis	+ 50	„
„	0,01 n.	+ 27	bis	+ 32	„
NaOH	0,1 n.	— 46	bis	— 47	„
„	0,01 n.	— 11	bis	— 19	„

Verf. erklärt die Erscheinung richtig folgendermaassen. In der Kette


Hg | 0,1 n. KCl — 0,00001 n. KCl | — 1,0 n. HCl — | 0,00001 n. KCl / 1,0 n. Mannit — 0,1 n. KCl | Hg

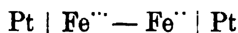
diffundirt die Salzsäure nach beiden Seiten, nach rechts aber langsamer. Da das H-Ion schneller diffundirt als das Cl-Ion, so lädt sich die Lösung, in die die Säure hineindiffundirt, positiv gegen die zurückbleibende. Das wird aber um so mehr der Fall sein, je schneller die Säure diffundirt, und die Diffusion wird in konzentrirteren oder mit Mannit versetzten Lösungen langsamer vor sich gehen, weil die Reibung dort stärker ist. Die genannte Kette wird also links positiv, rechts negativ sein, und Ketten mit einer eignen E. M. K. werden sich in gleichem Sinne ändern. Ist NaOH statt HCl zwischengeschaltet, so ist die Ladung umgekehrt, da im NaOH das Anion das schnellere ist.

Ein interessanter Vortrag von R. Abegg über die Elektrochemie des Eisens[1] ist eine Darstellung dessen, was wir aus elektrochemischen Messungen über das chemische Verhalten des Eisens voraussagen können, erläutert an einer Anzahl lehrreicher Vorlesungsversuche und an Beispielen aus der Praxis. Z. B. ergiebt sich aus der Spannungsreihe



Cu, Sn, H, Fe, Zn

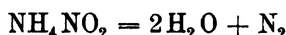
eine Vorschrift, mit welchen Metallen man das Eisen überziehen muss, um es vor Rost zu schützen. Rosten ist nichts anderes als eine Aufnahme der Ladung von den Wasserstoffionen der den Rost verursachenden Feuchtigkeit, die erfolgt, weil das Eisen positiver ist als der Wasserstoff. Ueberzieht man das Eisen mit einem negativeren Metall, Cu oder Sn, so findet keine Wasserstoffentwicklung statt, das Eisen wird mechanisch geschützt. Ist aber der Ueberzug lädirt, so bildet sich ein Element und das Rosten wird dadurch beschleunigt. Ist aber das Eisen mit Zink überzogen, so ist es chemisch geschützt, denn so lange überhaupt noch Zink vorhanden ist, wird dieses, und nicht das Eisen oxydirt. Verunreinigung mit negativeren Metallen, z. B. Kohlenstoff, wirkt auch schädlich, das Eisen rostet leichter aus gleichem Grunde. Um zu zeigen, dass die Elektricitätserzeugung eines Elementes



$$Pt \mid Fe^{\cdot\cdot\cdot} - Fe^{\cdot\cdot} \mid Pt$$

auf der Abgabe von positiver Ladung von den $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen an die $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen durch den Draht hindurch beruht, brachte Verf. Rhodankalium an die Platinelektrode in der Oxydullösung, die sich in der Nähe der Elektrode bei Stromschluss sofort blutroth färbt.

Die Frage, ob die Zersetzung des Ammoniumnitrits



$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$$

eine Molekular- oder Ionenreaktion ist, hat man zu Gunsten der ersteren Auffassung als beantwortet angenommen deshalb, weil die Zersetzung durch Zusatz von solchen Stoffen beschleunigt wird, die die Dissociation des NH_4NO_2 zurückdrängen. R. Wegschneider zeigt,[2] dass dies kein Beweis ist. Nähme man eine Ionenreaktion an, so wäre die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional dem Produkt Konzentration von $NH_4^{\cdot}$ mal Konzentration von NO_2'. Durch Zusatz eines Salzes mit gemeinsamem Ion vergrössert sich aber in der Dissociationsgleichung

$$\frac{[NH_4^{\cdot}][NO_2']}{[NH_4NO_2] \cdot v} = k$$

1) Stahl und Eisen **1901**. Nr. 14, 5 Seiten.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 543—545 (1901).

sowohl Zähler wie Nenner. Man kann aus dem Einfluss eines solchen Salzes überhaupt nicht sehen, ob man es mit einer Ionen- oder Molekularreaktion zu thun hat.

Etwas eingehender behandelt die Frage K. Arndt (Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits)[1] und kommt zu einem anderen Resultate. Er findet, dass die Zersetzung durch Anwesenheit von salpetriger Säure verursacht wird. Denn in saurer Lösung ist die Zersetzung stärker, da darin mehr salpetrige Säure vorhanden ist, genügender Zusatz von Ammoniak aber kann die Reaktion bis zur Unmerkbarkeit verzögern, weil das Ammoniak die salpetrige Säure wegfängt. Arndt untersuchte den Einfluss verschiedener Zusätze. Die Messungen fanden zwischen 60 und 70° statt, weil bei niederen Temperaturen die Zersetzung unbequem langsam geht. Temperaturerhöhung von 60 auf 70° erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit um das Dreifache. Verf. ist der Ansicht, dass die Zersetzung durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die NH_4NO_2-Moleküle zu Stande kommt. Säuren wirken beschleunigend, wenn sie stärker sind als HNO_2, und zwar um so mehr, je stärker sie sind. Aus den mit verschieden starken Säuren gewonnenen Zahlen und den Zahlen für die Zersetzlichkeit ohne Säurezusatz berechnet sich, dass eine neutrale 0,6 molekulare NH_4NO_2-Lösung in Bezug auf salpetrige Säure 0,0015 normal ist, aus der verzögernden Wirkung des Ammoniaks ergiebt sich eine Normalität von 0,0013 in Bezug auf Ammoniak, also übereinstimmend etwa 0,25 % Hydrolyse bei 70°; bei 75° beträgt die Hydrolyse etwa $^1/_2$ %. Die Hydrolyse ist Schuld an der Zersetzung, woraus sich die Wirkung der Zusätze im Einzelnen ergiebt. NH_4SO_4 wirkt beschleunigend, weil es die elektrolytische Dissociation des NH_4NO_2 zurückdrängt. $NaNO_2$ wirkt stärker, denn erstens drängt es die Dissociation zurück, und zweitens bringt es, weil ebenfalls hydrolytisch gespalten, neue salpetrige Säure dazu; weniger als $NaNO_2$ wirkt KNO_2, denn es ist weniger hydrolysirt. Alle Salze, die weder NH_4 noch NO_2 enthalten, vermindern die Geschwindigkeit, denn es bilden sich andere Nitrite, die nicht so stark hydrolysirt sind, als das NH_4NO_2.

Zu den bekannten und häufig beschriebenen Entfärbungen von Indikatoren enthaltenden Lösungen, die auf ein Wegfangen der die Färbung verursachenden Ionen zurückzuführen sind, hat G. Doyer van Cleef (Demonstration der Wirkung neutraler Salze auf Lösungen, die Hydroxylionen enthalten)[2] einige weitere Bei-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**. 65—90.

2) Rec. des trav. chin. des Pays-Bas. **20**. 198—205 (1901).

spiele gefunden. Fügt man zu Lösungen von Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Baryumhydrat die mit Phenolphtaleïn schwach roth gefärbt sind, Ammoniumsalze, so wird die Lösung entfärbt, weil sich die Hydroxylionen mit den NH_4-Ionen zu undissociirtem NH_4OH oder unter Abspaltung von Wasser zu NH_3 umsetzen, oder präciser ausgedrückt, weil das Ammoniumsalz des Phenolphtaleïns sehr wenig elektrolytisch, sondern grösstentheils hydrolytisch gespalten ist, Phenolphtaleïn-Ionen, die die Rothfärbung bedingen, also nur in sehr geringer Anzahl vorhanden sind. Alkalisch wirkende Salze von Alkalien, wie Borate, Carbonate, Triphosphate, Silikate etc. werden aus ganz ähnlichem Grunde entfärbt. Grüne Manganatlösungen werden durch den Zusatz von Ammoniumsalzen violett, weil sich undissociirtes Ammoniak bildet und die Manganationen eine Ladung verlieren, um zu Permanganationen zu werden, wobei MnO_2 entsteht. Schwerlösliche Hydroxyde sind in Ammoniumsalzlösungen löslicher; diese bekannte Erscheinung ist auch darauf zurückzuführen, dass die Ammoniumionen die OH'-Ionen wegfangen, und ihr Anion zur Bildung des leichtlöslichen Salzes des Metalles hergeben. Z. B. Magnesium



$$Mg^{\cdot\cdot} + 2OH' + 2NH_4^{\cdot} + SO_4'' = Mg^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2NH_3 + H_2O.$$

Umgekehrt färbt sich die schwachrosa NH_4OH-Phenolphtaleïnlösung durch NaCl und KCl tiefroth.

Ueber die Farbe der Ionen hat G. Vaillant[1] spektrometrische Versuche angestellt. Durch Messung mit dem Spektrophotometer von Gouy hat Verf. an den Permanganaten von K, Ba und Zn folgende drei von der Dissociationstheorie geforderten Sätze experimentell bestätigt. 1. Bei den vollkommen dissociirten Lösungen, welche nur ein gefärbtes Ion enthalten, ist die Färbung unabhängig von der Natur des anderen. 2. Ist die Dissociation unvollständig, so ändert sich die Färbung mit der Natur und Konzentration des anderen Ions. 3. Die Färbung einer Lösung beliebiger Konzentration muss mit dem Dissociationsgrad durch eine Formel in Beziehung stehen mit nicht mehr und weniger als zwei Konstanten, eine entsprechend dem indissociirten, die andere dem dissociirten Molekül.

Physiologie und Theorie der Lösungen. — Wir haben schon mehrfach auf die grosse Bedeutung hingewiesen, die die Theorie der Lösungen für die Erklärung physiologischer Vorgänge gewonnen hat. Auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg hat Th. Paul ein zusammenfassendes Referat über die Be-

1) Comptes rendus **133**. 367—369.

deutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie[1] gegeben, das wir seiner Wichtigkeit wegen ziemlich ausführlich an der Hand des in der Zeitschrift für Elektrochemie erschienenen[2] Auszuges wiedergeben wollen.

Verf. weist darauf hin, dass weitaus die meisten biologischen Vorgänge in Pflanzen und Thieren auf einer Wechselwirkung der Stoffe in gelöstem Zustande beruhen, da nicht nur die flüssigen Bestandtheile der Organismen, sondern auch die festeren Gewebe als Lösungen aufzufassen sind. Es war deshalb zu erwarten, dass die Fortschritte, welche man in der Erkenntniss des Wesens der Lösungen machte, auch befruchtend auf die Physiologie einwirken, und dass die Theorie der Lösungen von van't Hoff und die Theorie der elektrolytischen Dissociation von S. Arrhenius für gewisse Gebiete der physiologischen Chemie einen Wendepunkt bedeuten würden. In der That lässt sich schon jetzt trotz der geringen Anzahl der dies Gebiet bearbeitenden Forscher mit Bestimmtheit sagen, dass viele der zahllosen Widersprüche und Unklarheiten, denen man in der physiologischen Litteratur so häufig begegnet, nur auf Grund dieser neueren Anschauungen gelöst werden können.

An einer Reihe von praktischen Beispielen lässt sich zeigen, dass die Ionentheorie die Mittel und Wege an die Hand giebt, die Zusammensetzung verschiedener, bisher ungenügend erforschter Körperflüssigkeiten zu ermitteln, und dass sie in den Stand setzt, komplizierte physiologisch-chemische Vorgänge auf einfache, wohlbekannte Gesetze zurückzuführen und für die physiologische Wirkung vieler Stoffe eine einheitliche und ungezwungene Erklärung zu geben. So bedeutete es einen prinzipiellen Fortschritt, als vor einigen Jahren St. Bugarszky und F. Tangl bei ihren Untersuchungen über die Zusammensetzungen des Blutserums durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung die Gesammtkonzentration der gelösten, nicht dissociirten Molekeln und der Ionen ermittelten und die Konzentration der letzteren durch elektrische Leitfähigkeitsversuche feststellten. Eine ähnliche Untersuchung hat fast gleichzeitig H. Koeppe über den Salzgehalt der Frauen- und Kuhmilch ausgeführt. Ueber die Acidität des Mageninhaltes herrschten die verschiedensten Ansichten. Man suchte die „freie Salzsäure“ zu bestimmen. Die Untersuchung machte aber Schwierigkeiten, da die im Magen anwesenden Eiweissstoffe und Amidoverbindungen, je nach dem Grade der vorhandenen Acidität, verschiedene Mengen der „freien Säure“ locker zu binden vermögen,

1) Ausführlich erschienen im Verlag von F. Pietzcker, Tübingen.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 982.

sie aber mehr oder weniger abgeben, wenn die Konzentration der „freien Säure“ unter einen gewissen Betrag sinkt. Die vorübergehend an Eiweissstoffe und andere Substanzen gebundene Säure kann aber ebenfalls an der Verdauung theilnehmen. Erst die Ionentheorie führte dazu, den Begriff der Acidität des Magensaftes in ganz unzweideutiger Weise zu präcisiren: Die Acidität ist identisch mit der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoffionen, welche sich bekanntlich durch Spannungsmessungen mit Hülfe der Nernst'schen Formel für Konzentrationsketten bestimmen lässt, nicht aber durch Titration; doch bleibt eine Ausarbeitung der Titrimetrischen Methoden auf Grund der Indikatorentheorie (Verwendung von Indikatoren verschiedener Stärke) immerhin für die ärztliche Praxis wünschenswerth. Verf. bespricht nun eine Reihe weiterer Arbeiten auf diesem Gebiet. So hat R. Hoeber gezeigt, dass man durch Potentialmessungen die Konzentration der Hydroxylionen im Blut, also dessen Alkalität, annähernd bestimmen kann, indem er defibrinirtes Rinderblut mit verdünnter Natronlauge, bezw. Salzsäure von bestimmtem Gehalt zu einer galvanischen Konzentrationskette verband. Die Eigenschaft der Eiweissverbindungen, mit stärkeren Säuren lockere, salzartige Verbindungen zu bilden, welche für die Pepsinverdauung sehr wichtig sind, hat J. Sjöqvist auf Grund der Ionentheorie klargelegt und mit Hülfe von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen quantitativ bestimmt. Einige Jahre später (1898) haben Stefan Bugarszky und Leo Liebermann das Bindungsvermögen eiweissartiger Stoffe für Salzsäure, Natriumhydroxyd und Kochsalz durch die Messung der elektromotorischen Kräfte in galvanischen „Gasketten“ und durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt.

Die Kaseïnfällung in der Milch, welche durch Säurelösungen veranlasst wird, ist je nach der Stärke der betreffenden Säure quantitativ ganz verschieden, wie P. Grützner fand. Setzt man den Säurelösungen gleichionige Salze zu, wie z. B. der Essigsäure essigsaures Natrium, so wird die Menge des ausgefällten Kaseïns geringer, obwohl bekanntlich die Salze die Ausfällung von Eiweisskörpern im Allgemeinen unterstützen. Dies lässt sich nur durch Zurückdrängung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration durch den Zusatz erklären, wie das Massenwirkungsgesetz es lehrt.

W. His und T. Paul[1] haben wegen der grossen Bedeutung, welche dem Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze im Blute, im Harn und in den Gewebsflüssigkeiten zukommt, da verschiedene

1) Jahrb. 7. 127.

häufig auftretende und besonders schmerzhafte Krankheiten auf einer pathologischen Abscheidung der Harnsäure und ihrer Salze im Körper beruhen, das Verhalten dieser Stoffe in Lösungen vom Standpunkte der Ionentheorie einer systematischen Untersuchung unterzogen.

In innigem Zusammenhange mit der Konstitution einer Lösung steht auch ihre physiologische Wirkung, und da die Salze, Säuren und Basen in wässeriger Lösung mehr oder weniger in Ionen zerfallen, muss sich auch deren physiologische Wirkung aus derjenigen der nicht dissociirten Molekeln und der Ionen zusammensetzen. Thatsächlich haben zahlreiche Beobachtungen diese Erwartung bestätigt. So besitzen nach den Versuchen Wilhelm Pfeffers die verschiedenen äpfelsauren Salze, deren wässerige Lösungen sämmtlich das Aepfelsäureion enthalten, die gleiche anlockende Wirkung auf Schwärmsporen von Algen, während die nicht dissociirenden Aepfelsäure-Ester diese Eigenschaft nicht zeigen. Dreser prüfte die Giftwirkung von Quecksilbersalzen auf Hefezellen, Frösche und Fische und fand, dass das Kaliumquecksilberhyposulfit viel langsamer und schwächer wirkte, als Cyan-, Succinimid- und Rhodanquecksilber, obgleich der Quecksilbergehalt in allen Lösungen gleich gross war. Er führte das abnorme pharmakodynamische Verhalten des Kaliumquecksilberhyposulfits auf die geringe Konzentration der Quecksilberionen in dessen wässeriger Lösung zurück. Bei Gelegenheit einer ausgedehnten Untersuchung über das Verhalten der Bakterien zu chemischen Stoffen aller Art haben B. Krönig und T. Paul geprüft, ob die Giftwirkung von Metallsalzen, Säuren und Basen im Zusammenhange mit deren elektrolytischer Dissociation stehe. Diese Untersuchung war um so interessanter, als Behring den in schroffstem Gegensatz zu dieser Annahme stehenden Satz aufgestellt hatte, dass z. B. „der desinfizirende Werth der Quecksilberverbindungen im Wesentlichen nur von dem Gehalt an löslichem Quecksilber abhängig ist, die Verbindung mag sonst heissen wie sie wolle". Verf. zeigte an der Hand zahlreicher Tabellen, dass diese Ansicht Behrings vollständig mit den Thatsachen im Widerspruch steht. So wurde die keimtödtende Kraft der Halogenverbindungen des Quecksilbers, von denen wir wissen, dass sie verschieden stark dissociirt sind, sehr verschieden gefunden, und zwar entsprach sie ganz dem elektrolytischen Dissociationsgrade dieser Salze. Auch bei den Silber- und Goldsalzen liess sich Aehnliches beobachten: die weit dissociirten Verbindungen wirkten sehr stark, die komplexen Salze dagegen, in deren wässeriger Lösung die Konzentration der Metallionen nur gering ist, waren viel weniger giftig. Die Giftwirkung der Säuren

und Basen entsprach im Allgemeinen der Konzentration der Wasserstoffionen, resp. Hydroxylionen. Auch die Aenderung des Dissociationszustandes von Metallsalzen, welche der Zusatz eines gleichionigen anderen Salzes bewirkt, kam bei der Giftwirkung sehr schön zum Ausdruck. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Scheurlen und Spiro, welche die Giftwirkung von Quecksilber- und Eisenverbindungen auf Bakterien prüften, und L. Kahlenberg und seine Mitarbeiter, welche Salze, Säuren und Basen verschiedenen Dissociationsgrades auf Pflanzenkeime einwirken liessen und die Konzentration der Lösungen bestimmten, welche diese Keime innerhalb einer gewissen Zeit abtödteten. Die Untersuchungen von H. L. Stevens, J. F. Clark und anderen, welche zum Theil zu anderen Ergebnissen führten, stehen mit der Ionentheorie nicht im Widerspruch, da diese Autoren die entwicklungshemmende Wirkung verschieden dissociirter Elektrolyte prüften und hierbei, wie B. Krönig und Th. Paul, nachgewiesen haben, dass nur die Gesammtkonzentration des in Lösung befindlichen Stoffes ohne Rücksicht auf seine Dissociation maassgebend ist.

Mit Rücksicht auf diese letztgenannten und andere Untersuchungen, welche die Anwendung der Ionentheorie auf physiologische Vorgänge betreffen, weist Redner darauf hin, dass man bei Deutung von Versuchen an höher organisirten Lebewesen, und besonders beim Thierexperiment, mit grosser Vorsicht zu Werke gehen muss, da hierbei noch eine Reihe anderer Faktoren als lediglich der Dissociationsgrad der Stoffe und die Eigenschaften der Ionen maassgebend sind.

Nicht minder interessant für den Elektrochemiker ist ein ebenda gehaltener Vortrag von P. His Ueber die Bedeutung und Ionentheorie in der klinischen Medizin. Der thierische und menschliche Körper besteht aus halbfesten Elementen, den Zellen und den sie umgebenden Flüssigkeiten, dem Blut und der Lymphe. Beide befinden sich in einem Wechselaustausch gelöster organischer und anorganischer Bestandtheile. Dieser Wechselaustausch wird theils durch rein physikalische Kräfte, theils durch gewisse, den Zellen innewohnende vitale Eigenschaften geregelt. Eine Erkrankung der Zellen muss sich in einer Aenderung dieser vitalen Kraftäusserungen zu erkennen geben: diese Kraftäusserungen sind ein Maass der physiologischen Zellfunktion. Sie lassen sich von den rein physikalischen Kräften um so leichter sondern, je genauer diese bekannt sind. Für die Austauschvorgänge im Körper sind am wichtigsten die Gesetze der Osmose und Diffusion. Diese Gesetze sind aber erst verständlich

geworden seit Aufstellung der Lösungstheorie durch van't Hoff und der Dissociations- und Ionentheorie durch Svante Arrhenius. Die Anwendung dieser Theorie auf die Physiologie lässt in der That eine grosse Anzahl von Austauschvorgängen im lebenden Körper verständlich werden, allein die Vorgänge in diesem sind in ihrer Gesammtheit so überaus verwickelt, dass zunächst nur die Grundlagen zu einer allgemeinen Orientirung als gegeben gelten können. — Zuletzt besprach His die Bedeutung der physikalisch-chemischen Methoden und Anschauungen für die Lehre von der Resorption im Darm, Magen und den serösen Höhlen, die Lymphbildung und Darmabsonderung, ging näher ein auf die Anwendung der Gefrierpunktsbestimmung für die Beurtheilung der Nierenthätigkeit und gelangte zu dem Schluss, dass die physikalische Chemie in der praktischen Medizin voraussichtlich noch wichtige Erfolge zeitigen werde, dass aber die Anwendung in der allgemeinen Praxis nur mit grosser Reserve und vorsichtiger Kritik zu empfehlen sei und zunächst noch einer sorgfältigen, exakt wissenschaftlichen Durcharbeitung bedürfe.

Von neueren Specialuntersuchungen auf diesem Gebiete seien noch folgende erwähnt: Th. Paul und O. Sarvey[1] haben die desinficirende Wirkung von Metallsalzlösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie untersucht. Da in den meisten Fällen, z. B. beim Sublimat, die Metallionen die Desinfektionswirkung haben dürften, so wird eine Lösung um so kräftiger wirken, je stärkere Dissociationskraft das Lösungsmittel hat. Damit aber das Salz in die Poren der Haut eindringen kann, muss das Lösungsmittel zugleich die Fähigkeit haben, Fett zu lösen. In letzterer Beziehung wirkt Aethylalkohol besser als Wasser, hat aber eine sehr kleine dissociirende Kraft. Verff. suchten nun nach einem Lösungsmittel, welches Fett leicht löst und eine grössere Dielektricitätskonstante hat als Wasser. Aceton löst leichter Fett als Aethylalkohol und hat dieselbe dissociirende Kraft. Methylalkohol löst Fett sehr wenig leichter als Aethylalkohol, hat aber eine viel stärkere Dissociationskraft. Wenn auch mit Sublimatlösungen in beiden Lösungsmitteln keine absolute Keimfreiheit der Hände erreicht wurde, so zeigten doch Versuche, dass die theoretischen Erwägungen für die Wahl des Lösungsmittels sich bewähren.

Eine etwas grausame Untersuchung über die Giftwirkung der Ionen auf Fische haben L. Kahlenberg und H. F. Mehl ver-

1) Münch. med. Wochenschr. Nr. 36, 37, 38.

öffentlicht.[1] Sie liessen die Fische so lange in verdünnten Salzlösungen, bis sie verendeten, was z. Th. nach wenigen Sekunden, z. Th. aber erst nach mehreren Stunden eintrat. Sie haben auf diese Weise etwa 250 Fische getödtet, und zwar Barsche, Bachforellen, Elritzen und Steinbarsch. Ob die Frage nach der Giftwirkung der verschiedenen Säuren, Basen und Salze verschiedener Verdünnung so brennend war, dass sie eine so grausame Massentötung rechtfertigt, mag trotz aller Anerkennung der Nothwendigkeit der Vivisektion für physiologische Untersuchungen dahingestellt bleiben.

Leitfähigkeit und Zustand der Lösungen.

Theoretisches.

Verdünnungsgesetz. — Jahn's vorigjährige Arbeit[2] „über den Dissociationsgrad starker Elektrolyte" hat eine lebhafte Erörterung für und wieder hervorgerufen. Jahn hatte gezeigt, dass sich aus Potentialmessungen mit Hülfe der Nernst'schen Formel Dissociationsgrade von Elektrolyten berechnen lassen, die sich viel besser der Ostwald'schen Formel, d. h. dem Massenwirkungsgesetz anschliessen, als die aus Leitfähigkeitswerthen berechneten Zahlen. Es würde daraus die an und für sich schon sehr wahrscheinliche Folgerung zu entnehmen sein, dass die Anwesenheit vieler Ionen nicht etwa den Dissociationsgrad anomal beeinflusst, sondern die Wanderungsgeschwindigkeit, dass also die dem Ostwald'schen Satz zu Grunde liegende Annahme, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen von ihrer Konzentration unabhängig seien, verlassen werden müsse, so lange man nicht mit sehr geringen Ionenkonzentrationen zu thun hat. Und zwar ergab sich aus Jahns Messungen das verblüffende Resultat, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen mit wachsender Konzentration steigt. Diese Arbeit von Jahn ist von Arrhenius angegriffen worden. Arrhenius bezweifelt in einer Arbeit: Zur Berechnungsweise des Dissociationsgrades starker Elektrolyte,[3] dass die Nernst'sche Formel für solche Messungen genau genug sei. Die Formel habe deswegen keine vollkommene Gültigkeit, weil sie nicht berücksichtige, ob die

1) Journal of. physic. Chem. 5. 113—132.
2) Jahrb. 7. 98.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 28—40.

Ionen beim Uebergang von einer Lösung in die andere auch als solche bestehen bleiben. Arrhenius leitet eine andere Formel für die E. M. K. von Flüssigkeitsketten ab; über die Einzelheiten siehe S. 192; hier sei gleich bemerkt, dass die Arrhenius'sche Formel aus der Nernst'schen hervorgeht, wenn man die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes unentschieden lässt; führt man das Massenwirkungsgesetz in die Formel von Arrhenius ein, das übrigens, da er mit den Gasgesetzen operirt, doch implicite in seiner „neuen" Formel enthalten ist, so erhält man die bekannte Formel von Nernst. Arrhenius möchte überhaupt eher die Allgemeingültigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes opfern, als die Werthe des Dissociationsgrades, wie sie aus den Leitfähigkeitsmessungen sich ergeben, für unrichtig halten, zumal da diese Werthe mit den aus Gefrierpunktsmessungen stammenden Zahlen vorzügliche Uebereinstimmung aufweisen (z. Theil!). Arrhenius berechnet mit Hülfe seiner neuen Formel die elektromotorischen Kräfte von Flüssigkeitsketten und vergleicht die Werthe mit den Jahn'schen Beobachtungen. Die Jahn'schen Werthe sind um 1—2 % kleiner als die berechneten. Arrhenius meint, dass diese Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler liegen, da Verunreinigung des Wassers, Löslichkeit des Chlorsilbers etc. Unsicherheiten in die Beobachtung bringen. Jedenfalls dürfe man auf so geringe Abweichungen hin nicht auf eine 10prozentige Aenderung der Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration schliessen. Schliesslich warnt Arrhenius vor einer etwaigen einseitigen Ueberschätzung der thermodynamischen rein „formalen" Rechnung gegenüber den empirischen Thatsachen und Gesetzen.

Die dieser Arbeit von Arrhenius folgende Polemik beschäftigt sich hauptsächlich mit der Berechnung elektromotorischer Kräfte. Wir werden die dazu gehörigen Arbeiten also in folgendem Kapitel eingehender behandeln. An der Diskussion betheiligten sich: H. J. S. Sand,[1] H. Jahn,[2] W. Nernst,[3] R. A. Lehfeldt,[4] S. Arrhenius,[5] H. Jahn,[6] O. Sackur,[7] Hausrath,[8] W. Nernst.[9] Hier sei aus den Arbeiten nur das hervorgehoben, was direkt auf den

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 499—507.

2) Ib. **36**. 453—460.

3) Ib. **36**. 596—601.

4) Ib. **37**. 308—314.

5) Ib. **37**. 315—322.

6) Ib. **37**. 490—503, **38**. 125—126.

7) Ib. **38**. 129—162, **39**. 364—368; Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 471—475, 784—787.

8) Dissert. Göttingen 1901.

9) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. 487—500.

Zustand starker Elektrolyte in Lösung Bezug hat. Die Streitfrage präcisirt sich folgendermaassen. Jahn hat in seinen Untersuchungen gezeigt, dass man mit der Annahme, dass die Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration sich ändert, die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz erklären kann. Soll man nun mit Arrhenius die Ionenbeweglichkeiten als unabhängig von der Verdünnung ansehen und dann das thermodynamisch wohl begründete Massenwirkungsgesetz leugnen, oder soll man mit Jahn unter Voraussetzung dieses Gesetzes annehmen, dass die Beweglichkeiten von der Konzentration abhängen? Da gegen diese letztere Annahme kein zwingender Grund vorliegt, dagegen die Unrichtigkeit des Massenwirkungsgesetzes mit dem ganzen theoretischen Aufbau der physikalischen Chemie in entschiedenstem Widerspruche steht, muss man sich wohl für Jahn's Annahme entscheiden. Allerdings gelangt man, worauf Sackur[1] hinweist, zu dem Schluss, dass diese gegenseitige verzögernde Wirkung der Ionen nur auf die eignen Ionen stattfindet. Würden auch fremde Ionen in ihrer Wanderungsgeschwindigkeit beeinflusst, so müsste z. B. die Leitfähigkeit einer verdünnten Weinsäure, die für sich dem Verdünnungsgesetz gehorcht, durch Zusatz von $^1/_{100}$ n. KCl infolge vergrösserter Ionenbeweglichkeit erhöht werden. Ein Versuch ergab, dass dies nicht der Fall ist.

Es fand sich bei 18°:

für $^1/_{100}$ n. KCl . . $k = 0{,}00121$ } $\Sigma = 0{,}00351$,
für $^1/_{20}$ n. Weinsäure $k = 0{,}00230$ }
für $^1/_{20}$ n. Weinsäure + $^1/_{100}$ n. KCl $k = 0{,}00353$.

Bei 25°:

für $^1/_{100}$ n. KCl . . $k = 0{,}00139$ } $\Sigma = 0{,}00399$,
für $^1/_{20}$ n. Weinsäure $k = 0{,}00260$ }
für $^1/_{100}$ n. KCl + $^1/_{20}$ n. Weinsäure $k = 0{,}00397$.

Die Leitfähigkeiten der Gemische unterscheiden sich von den berechneten nicht mehr, als durch die Versuchsfehler erklärt wird, keinesfalls in einem Betrage, der einer 6 prozentigen Aenderung der Ionenbeweglichkeit auch nur annähernd entspricht, wie sie sich z. B. ergiebt, wenn man $^1/_{100}$ n. KCl-Lösung auf eine $^1/_{600}$ n.-Lösung verdünnt. Es kann also diese Aenderung nicht durch eine physikalische Aenderung des Lösungsmittels erklärt werden, sondern höchstens durch die Wirkung der Ionen auf einander. Doch kann auch diese Folgerung experimentell geprüft werden, und zwar durch Leitfähigkeitsmessung eines Gemisches zweier starker Elektrolyte mit

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 475.

einem gemeinsamen Ion, deren scheinbare Dissociationskonstante Jahn berechnet hat, und deren Ionenbeweglichkeiten als Funktion der Konzentration durch Jahn bestimmt sind. O. Sackur[1] führte eine solche Prüfung an Gemischen von HCl und KCl, sowie KCl und NaCl durch. Jahn hat zwar direkt nur die Beweglichkeiten der Kationen K, Na, H berechnet, doch ergiebt die Multiplikation dieser Zahlen mit den entsprechenden, aus den Ueberführungszahlen berechneten Quotienten $\frac{v}{u}$ annähernd übereinstimmende Werthe für die Beweglichkeit der Chlorionen in äquivalenten Konzentrationen der verschiedenen Elektrolyte. Demnach müsste also die angenommene Beschleunigung nur eine Wirkung jeder Ionenart auf sich selber sein, unabhängig von der Natur des anderen Ions. Für ein solches Gemisch, z. B. HCl und KCl, lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten mit Hülfe dieser Dissociationskonstanten aus dem Massenwirkungsgesetze berechnen. Sind c_0 und γ_0 die Konzentrationen von HCl und KCl, c und γ die ihrer Kationen, so bestehen die Gleichungen:

$$\frac{H^{\cdot} \cdot Cl'}{HCl} = k_1, \frac{K^{\cdot} \cdot Cl'}{KCl} = k_2, H^{\cdot} + K^{\cdot} = Cl',$$

$$\text{oder } \frac{c(c+\gamma)}{c_0 - c} = k_1, \frac{\gamma(c+\gamma)}{\gamma_0 - \gamma} = k_2.$$

In diesen beiden Gleichungen sind nur c und γ unbekannt; die Auflösung nach c oder γ führt auf eine Gleichung dritten Grades, die sich immer lösen lässt. Die den so berechneten Konzentrationen entsprechenden Werthe von u, u' und v erhält man mit genügender Genauigkeit durch graphische Interpolation, wenn man sich die von Jahn angegebenen Werthe als Kurven aufzeichnet. Hierbei ist zu beachten, dass z. B. für das Cl-Ion in einer Lösung von 0,01 n. HCl + 0,01 n. KCl die einer Normalität von 0,02 entsprechende Beweglichkeit in Rechnung zu setzen ist, da sämmtliche Chlorionen der beschleunigenden Wirkung unterliegen. Es lässt sich somit auf Grund der von Jahn gegebenen Zahlen die Leitfähigkeit des Gemisches von HCl und KCl, $\varkappa = c(u+v) + \gamma(u'+v)$ für sehr verdünnte Lösungen berechnen.

Der Vergleich zwischen den nach der bekannten Methode bei 18° gemessenen und den berechneten Werthen ergab Folgendes (die Lösungen wurden durch Verdünnen von genau 0,1 n-Lösungen hergestellt):

1) Zeitschr. f. Electroch. 7. 784—787; Zeitschr. f. physik. Chem. 39. 151—162.

Für HCl ist $k_1 = 0{,}1564$
„ KCl „ $k_2 = 0{,}087$.

HCl	KCl	c ber.	γ ber.	$\varkappa \cdot 10-5$ ber.	$\varkappa \cdot 10-5$ gef.	Diff. %
0,01	0,01	0,0090	0,0084	488	484	—0,8
0,01	0,005	0,0092	0,0044	436	436	—0,0
0,01	0,002	0,0093	0,00183	405	391	—3,5
0,005	0,01	0,0046	0,0088	309	303	—2,0
0,005	0,005	0,0047	0,00454	250	245	—2,0
0,005	0,002	0,0048	0,00185	217	209	—3,7
0,002	0,01	0,00187	0,0089	199	195	—2,0
0,002	0,005	0,00192	0,0047	140	135	— 3,6
0,002	0,002	0,00195	0,00190	102,7	101	—1,7

Die beobachteten Werthe sind bei kleinen Konzentrationen kleiner, und zwar um einen Betrag, der die möglichen Fehler der Berechnung bei weitem übersteigt. Ganz dasselbe ist auch für die Mischung KCl-NaCl der Fall; die Differenz ist von derselben Grössenordnung. Es würde also die Jahn'sche Annahme, dass die Ionen sich gegenseitig beschleunigen, bei höheren Konzentrationen wohl die Abweichungen bei einem Elektrolyten erklären, würde aber die Eigenschaften einer Lösung von zwei Elektrolyten nicht beschreiben können. Das würde wahrscheinlich machen, dass die Ursache der Abweichung vom Massenwirkungsgesetz in anderer Richtung liegt, als Jahn annimmt.

Jahn[1] hat denn auch in einer späteren Arbeit seine oben mehrfach erwähnte Folgerung aus seinen Messungen wieder zurückgezogen. (Ueber den Dissociationsgrad und das Dissocationsgleichgewicht stark dissociirter Elektrolyte.) Zunächst vergleicht er die aus Gefrierpunktsmessungen mit den aus Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Dissociationsgraden und findet wohl für HCl, KCl und NH_4Cl Uebereinstimmung, nicht aber für NaCl, KNO_3 und $NaNO_3$. So ist auch der Werth $c'^2/c-c'$ für NaCl nicht konstant, wie aus Messungen von Hausrath[2] und Loomis hervorgeht:

c	c'	$\frac{c'^2}{c-c'}$		$\frac{c'^2}{c-c'}\lambda^{-c'}$
0,001223	0,001161	0,217	Hausrath	
0,006945	0,006764	0,253	„	
0,01855	0,01734	0,249	„	
0,02	0,01878	0,289	Loomis	0,234

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. 490 — 503.
2) Dissert. Göttingen 1901.

c	c'	$\frac{c'^2}{c-c'}$		$\frac{c'^2}{c-c'}\lambda^{-c'}$
0,02498	0,02309	0,282	Hausrath	
0,03	0,02757	0,313	Loomis	0,229
0,04	0,03636	0,363	„	0,241
0,05	0,04516	0,421	„	0,253
0,07	0,06246	0,517	„	0,255
0,09	0,07953	0,604	„	0,246
0,10	0,08779	0,631	„	0,234

Man sieht, dass das Ostwald'sche Gesetz auch ungültig bleibt, wenn man für die aus der Leitfähigkeit die aus Gefrierpunktsmessungen ermittelten Ionenkonzentrationen einführt. Das führt nun aber darauf, dass die der Ostwald'schen Formel zu Grunde liegenden Theorien irgendwo eine Unrichtigkeit aufweisen. Verf. leitet deshalb auf thermodynamischem Wege eine neue Gleichung ab:

$$\frac{c'^2}{c-c'}\cdot\lambda^{-c'}=k',$$

worin λ von der Wechselwirkung der freien Ionen auf einander abhängt. Die Gleichung gilt aber nur exakt, wenn man mit so kleinen Konzentrationen rechnet, dass das Quadrat der Konzentration vernachlässigt werden kann. Verf. berechnete aus den Werthen für 0,02 und 0,1 obiger Tabelle $\log\lambda = 4{,}91436$, und bestimmt mit dieser Zahl die Werthe der neuen Konstanten k' für die anderen Konzentrationen. Man sieht, dass die k'-Werthe annähernd konstant sind. Auf dieselbe Weise wurde für einige andere Salze die Konstante k' berechnet und ergab ebenfalls ziemlich gute Konstanz. Es ergaben sich für k' und λ folgende Werthe:

$c = 0{,}01$ bis $0{,}1$	$\log\lambda$	k'
KCl	7,04483	0,148
NH_4Cl	5,70706	0,162
KNO_3	4,58858	0,127
$NaNO_3$	9,11116	0,086
NH_4NO_3	7,64214	0,117.

Allerdings weisen alle k'-Werthe insofern einen „Gang" auf, als sie bei mittleren Konzentrationen grösser sind, als bei kleineren und grösseren. Das macht die Werthe verdächtig.

Auch ist die Herleitung obiger Formel insofern nicht exakt, als die Vernachlässigung des Quadrates der Konzentration als additives Glied einen viel zu grossen Fehler verursacht, als dass die Zahlen zu irgend welchen Schlüssen auf die Ursache der Abweichung

vom Ostwald'schen Gesetz benutzt werden könnten. Jahn zieht deshalb in einer späteren Berichtigung[1] das Résumé „dass eine strenge experimentelle Prüfung der Ionentheorie für stark dissociirte Elektrolyte derzeit nicht durchführbar ist, weil wir kein einwandfreies Mittel besitzen, um die Konzentration der Ionen zu bestimmen, sowie die einfachen Gasgesetze ungültig werden. Der Ausdruck $\alpha = \mu/\mu_\infty$ wird unbrauchbar, nicht obgleich, sondern weil die mit seiner Hülfe berechneten Ionenkonzentrationen sehr angenähert mit denen übereinstimmen, die man unter Benutzung der einfachen Gasgesetze berechnet; und von der Ungültigkeit der letzteren für stark dissociirte Elektrolyte sind wir nun genügend unterrichtet."

Die übrigen in obiger Litteraturübersicht genannten Arbeiten schliessen unmittelbar an die Diskussion über die Nernst'sche Formel an, lassen sich daher am besten im Anschluss an dieselbe besprechen. (Siehe S. 192).

Auf einem ganz anderen Wege hat H. v. Steinwehr das Problem in einer Arbeit: Ueber die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten[2] in Angriff genommen. Es ist bekannt, dass durch die Auflösung von Salzen in vielen Fällen eine Volumverminderung verursacht wird. Da nach Fanjung eine Druckänderung mit Aenderung der Dissociation Hand in Hand geht, so ist ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Dissociation und Volumänderung beim Auflösen anzunehmen (Elektrostriction). Dieser Zusammenhang ist nun zwar bei schwachen Elektrolyten der Messung zugänglich, nicht aber bei starken, von denen man keine undissociirten Lösungen herstellen kann. Verf. stellt zunächst eine Gleichung auf, die die Dissociationskonstante mit der Aenderung des Druckes durch die Dissociation verbindet. Sodann berechnet er die Grösse des Druckeinflusses annähernd aus dem Einfluss, den die Neutralsalze NaCl und KCl auf die Zuckerinversion haben. Auf diese Weise erhält er korrigirte Dissociationskonstanten, die eine bessere Konstanz aufweisen für NaCl und KCl, als die unkorrigirten.

K für NaCl	korr.	0,102	0,091	0,088	0,098	0,082
	unkorr.	0,479	0,289	0,192	0,138	0,107
K für KCl	korr.	0,117	0,105	0,102	0,103	0,083
	unkorr.	0,551	0,335	0,221	0,145	0,109
für $v =$		8	20	40	80	133.

Man sieht, dass die Konstanz besser wird, aber immer noch ein Gang der Werthe deutlich zu merken ist. Es fehlt vorläufig

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 125—126.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 685—687.

an Beobachtungsmaterial, die vom Verf. aufgestellte Formel genau zu prüfen.

K. Drucker stellt in einer Arbeit: Die Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte[1] eine Anzahl Gleichungen auf, die die Konzentrationen der verschiedenen möglichen Ionen, unter Einbeziehung der Ionen von Doppelmolekülen (wie Ba_2Cl_4), mit einander in Verbindung bringen. Um die Gleichung zu prüfen, müsste man die Anzahl der Komplexionen kennen, was nicht der Fall ist. Wohl aber kann man aus der Uebereinstimmung der durch Leitfähigkeit gemessenen Ionenkonzentration und der aus der Gefrierpunktserniedrigung berechneten schliessen, dass keine komplexen Ionen vorhanden sind. Für H_2SO_4 ergiebt sich bis zu $^1/_5$ molarer Lösung herauf Abwesenheit von HSO'_4-Ionen. Bei Oxalsäure dagegen scheint die stufenweise Dissociation schon von grossen Verdünnungen ab eine Rolle zu spielen.

Starke hat 1900 Beobachtungen über das Zurückgehen des Dissociationsgrades einiger nicht Chlor enthaltender Salze durch Zugabe von HCl beschrieben, die mit der Dissociationstheorie nicht im Einklange standen.[2] A. Smiths und L. K. Wolff haben die Erscheinungen mit NaOH, $NaCO_3$ und $NaHCO_3$ nachgeprüft und gefunden,[3] dass bei Starkes Versuchen CO_2-haltiges Wasser benutzt sein müsse, da die Erscheinungen in CO_2-freiem Wasser ausbleiben. Genaueres über beide Arbeiten können wir leider nicht mittheilen, da uns die Originalarbeiten nicht zur Verfügung stehen.

In einer Abhandlung: Beziehung zwischen der Dissociationskonstanten und dem Dissociationsgrade eines Elektrolyten in Gegenwart anderer Elektrolyte[4] hat J. Osaka die von Arrhenius für schwache Elektrolyte gegebene Beziehung $\alpha = K/T$ durch ausführliche Rechnung abgeleitet. Die Rechnung lässt sich kurz nicht wiedergeben. Sind eine beliebige Anzahl Elektrolyte gemeinsam in einer Lösung, und ist T die Totalkonzentration aller Kationen oder aller Anionen, so bekommt man die allgemeine Gleichung:

$$\alpha = K\frac{(1-\alpha)}{T},$$

worin K die Dissociationskonstante und α der Dissociationsgrad ist. Ist nur ein Elektrolyt in der Lösung, so ergiebt sich die bekannte

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. 602—608.
2) Zeitschr. f. Biologie **22**. 419 (1900).
3) Versl. K. Ak. von Wet. **1901/1902**. 43—46.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 539—542.

Dissociationsisotherme. Formt man obige Gleichung um zu $\alpha(K+T) = K$, so sieht man, dass Elektrolyte, deren Dissociationskonstanten gleich sind, in einer Lösung gleich stark dissociirt sind. Ist der Elektrolyt stark, so wird T klein gegen K, man erhält $\alpha = 1$; ist er schwach, so ist α klein gegen K und T, und es ergiebt sich $\alpha = \frac{K}{T}$, die Arrhenius'sche Formel. In Worten: Der Dissociationsgrad eines sehr schwachen Elektrolyten ist gleich seiner Dissociationskonstante, dividirt durch die Totalkonzentration aller Anionen oder Kationen in der Lösung.

Dissociationskraft verschiedener Lösungsmittel. — Eine Uebersicht über dieses Kapitel giebt H. C. Jones.[1] Die Uebersicht ist zwar nicht erschöpfend, erfüllt aber den vom Verf. verfolgten Zweck vollkommen; es wird gezeigt, dass man die physikalische oder chemische Eigenschaft, deren Funktion die dissociirende Kraft ist, noch nicht kennt, dass sie aber mit vielen anderen Eigenschaften in irgend einer Weise zusammenhängt, die alle wieder Funktionen der „Energie-Relationen" des Lösungsmittels sind. Verf. betont, dass die Dissociationstheorie jedenfalls ein ausserordentlicher Fortschritt zur Verwerthung und Zusammenfassung des bisherigen Beobachtungsmaterials ist.

Am besten bewährt hat sich, wie wir in dem Jahrbuch im Lauf der Jahre mehrfach zu betonen Gelegenheit hatten, immer noch die Nernst-Thomson'sche Regel, dass die Flüssigkeiten mit höherer Dielektricitätskonstante auch die grössere dissociirende Kraft (im Allgemeinen) haben. Es liegen jedoch offenbare Ausnahmen vor, deren Studium wohl am ehesten zur Erkenntniss der wahren Beziehung zwischen beiden Grössen führen dürfte. Es muss immer wieder davor gewarnt werden, sich durch diese Ausnahmen verleiten zu lassen, diese Beziehung überhaupt zu leugnen; sie hat sich im grossen Ganzen viel zu gut bewährt, um sie fallen zu lassen. Unsere Kenntniss des Dissociationsgrades beruht in den meisten Fällen auf der Messung von Leitfähigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln. Schon der Umstand, dass für wässrige Lösungen unantastbare Gesetze, wie das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen, sich auf viele andere Lösungen nicht anwenden lassen, dass ferner andere Beziehungen, wie die zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit oder zwischen

1) Am. chem. Journ. **25**. 232—249.

der Menge der dissociirten und der nichtdissociirten Moleküle (Verdünnungsgesetz), auch in verdünnten nichtwässrigen Lösungen schwacher Elektrolyte versagen, weist darauf hin, dass man den Leitfähigkeitsmessungen in dieser Beziehung nicht zuviel zutrauen soll, da dieselben uns nur dann ein Bild des Dissociationszustandes liefern, wenn die Ionenbeweglichkeit unabhängig von der Konzentration ist, auch Bildung von komplexen Ionen oder Molekülen nicht anzunehmen ist. Das uns zu Gebote stehende Beobachtungsmaterial ist noch bei weitem nicht ausreichend, um sichere Schlüsse zu ziehen.

Im Berichtsjahre sind einige weitere Beiträge zu diesem Beobachtungsmaterial geliefert worden.

H. Schlundt hat in einer Arbeit: Dielektricitätskonstanten von Nitrilen[1] die Dielektricitätskonstanten der homologen Nitrile der Fett- und aromatischen Reihe bestimmt und mit ihrer Dissociationskraft verglichen. Folgende Tabellen geben eine Uebersicht zwischen den von Dutoit und Friderich[2] gefundenen Leitfähigkeiten von Silbernitrat bei 25° und den Dielektricitätskonstanten D bei 21°.

Lösungsmittel	v	μ_0	D
Acetonitril . . .	64,0	103,7	36,4
Propionitril . .	63,7	46,0	26,5
Butyronitril . .	75,6	25,4	20,3
Benzonitril . . .	24,06	7,66	26
" . . .	58,98	11,19	26
" . . .	83,92	13,41	26
Propionitril . .	32	34,9	26,5
" . .	63,7	46	26,5
Butyronitril . .	75,6	25,4	20,3
" . .	150,4	32,1	20,3
Pyridin	60,9	30,17	12,4
"	140,7	36,21	12,4

Man sieht, dass die Nernst-Thomson'sche Regel in den homologen Reihen richtig ist, nicht aber, wenn man verschiedene Reihen vergleicht, wie z B. das Propionitril dem Silbernitrat eine erheblich grössere Leitfähigkeit verleiht als das Benzonitril, obgleich beide gleiche Dielektricitätskonstanten haben. Butyronitril und Pyridin verhalten sich der Regel entgegengesetzt. Wie oben angedeutet, ist dies kein Beweis gegen die Gültigkeit der Regel. Die Ausnahme,

1) Journ. of physik. Chem. 5. 1.

2) Jahrb. 5. 65.

Ammoniak und Wasser, von welchen ersteres trotz seiner niedrigeren Dielektricitätskonstante manchen Salzen eine höhere Leitfähigkeit ertheilt als letzteres, worauf Verf. hinweist, hat sich neuerdings dadurch erklärt, dass der Dissociationsgrad entsprechend der Nernst-Thomson'schen Regel im Ammoniak kleiner ist, dagegen die Beweglichkeit vielfach grösser, wodurch die grössere Leitfähigkeit zu Stande kommt.

Ueberhaupt zeigen die Ammoniaklösungen in vieler Hinsicht ein ganz anderes Verhalten als die Wasserlösungen, wie schon mehrfach nachgewiesen worden ist. Auch durch eine neuere Arbeit wird dies wieder bestätigt. E. Legrand[1] bestimmte die Leitfähigkeit von 23 Salzen und von gelöstem Natriummetall in flüssigem Ammoniak, besondere Rücksicht auf den Temperaturkoefficienten der Leitfähigkeit nehmend. Er berechnete die Leitfähigkeit aus der Messung der elektromotorischen Kraft an den Enden einer Kapillare, die mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und vom Strom durchflossen war. Die Resultate sind in Kurven wiedergegeben, und zum Vergleich sind die Leitfähigkeiten im Wasser mit eingetragen. Da wir die Kurven nicht wiedergeben können, müssen wir diesen Bericht auf die Zusammenfassung des Verf. beschränken. Die Lösungen von Salzen in flüssigem Ammoniak gehorchen nicht dem Gesetz, dass die molekularen Leitfähigkeiten mit wachsender Verdünnung einem Grenzwerth asymptotisch zustreben, sowie auch nicht dem Gesetz von Kohlrausch von der unabhängigen Wanderung der Ionen. Ihre molekulare Leitfähigkeit wächst unausgesetzt mit der Verdünnung, und man kann bei keiner Konzentration die Leitfähigkeit als Summe zweier für die Ionen charakteristischen Zahlen auffassen. (Diese Schlüsse des Verf. lassen sich nicht ohne weiteres prüfen, weil keine Zahlen mitgetheilt sind). Der Temperaturkoefficient dieser Lösungen ist von derselben Grössenordnung wie derjenige wässriger Lösungen und ziemlich gleich dem in letzteren bei etwa 50°. Die Lösung von Natrium in Ammoniak ist ein Elektrolyt. Verf. schliesst dies daraus, dass der Temperaturkoefficient positiv ist, wenngleich an den Elektroden weder Abscheidung noch Polarisation zu merken war. Der positive Temperaturkoefficient allein dürfte aber nicht beweisend sein. Zwischen der Leitfähigkeit und der Viskosität des Lösungsmittels herrscht keine Beziehung.

G. di Ciommo[2] hat die Leitfähigkeit von NaOH und KOH in möglichst reinem, 96prozentigem Glycerin untersucht.

1) L'Éclair. électr. **26**. 88—98.

2) Il nuovo Cimento (5) **2**. 81—88 (1901).

Die Lösungen wurden durch Verdünnen der konzentrirtesten Lösung mit Glycerin, diese durch Auflösen einer abgewogenen Menge des Alkalihydrates in Glycerin hergestellt. Ebenso wie in wässrigen Lösungen sind die Leitfähigkeiten von NaOH und KOH in Glycerin annähernd gleich und erreichen Maxima, und zwar ebenfalls für NaOH bei einer geringeren Konzentration als für KOH. Während jedoch die Konzentrationen, bei denen in wässriger Lösung die Leitfähigkeiten Maxima aufweisen, in einem scheinbar zufälligen Verhältniss stehen (15%: 29,4%), stehen die entsprechenden Konzentrationen in Glycerinlösungen im Verhältniss der Molekulargewichte, nämlich 5%: 7,03% = 0,713 (40:56 = 0,714). Das Maximum liegt also bei gleich normalen Konzentrationen, und zwar ist die Leitfähigkeit ungefähr 10^6 mal geringer als bei den gleichen Konzentrationen in H_2O. Bemerkenswerth ist noch der wesentlich höhere Temperaturkoefficient. Derselbe beträgt für die konzentrirtesten untersuchten Lösungen 21% und 17% pro Grad Celsius gegen 3% und 7% in H_2O.

Diesen hohen Temperaturkoefficienten haben auch Glycerin-Wassergemische, wie W. Stark durch Messungen der Leitfähigkeit von Ammoniumchlorid und Kupfersulfat in glycerinhaltigen Lösungen zwischen den Temperaturen 20 und 100° fand.[1] Als Lösungsmittel diente reines Wasser und 10-, 50- und 100prozentiges Glycerin mit 5-, 10-, 15-, 20- und 25prozentigem Salzgehalt. Tabellen geben die Leitfähigkeiten und die Temperaturkoefficienten an. Letztere liegen zwischen 0,01 und 0,06, so dass sich die Leitfähigkeitsmessungen wohl zur Temperaturbestimmung brauchen lassen dürften.

Andere Lösungsmittel sind von Centnerszwer und Walden untersucht worden. Waldens frühere Untersuchungen zeigten,[2] dass Nitrile im Allgemeinen ein beträchtliches Ionisirungsvermögen aufweisen. Daraus war zu erwarten, dass auch dem einfachsten Homologen dieser Körperklasse, dem Wasserstoffnitril oder dem Cyanwasserstoff, dieselbe Fähigkeit in noch höherem Grade zukommen müsste, und dies um so mehr, da ja vor kurzem Schlundt die Dielektricitätskonstante dieses Stoffes gleich 95 gefunden hat. M. Centnerszwer bestätigte in einigen Arbeiten: Ueber das Ionisirungsvermögen des flüssigen Cyanwasserstoffs[3] und Ueber einige Eigenschaften des flüssigen Cyans[4] diese Vermuthung vollkommen. Aus den

1) Dissert. Rostock 1899; Beibl. z. Wied. Ann. **25**. 713.
2) Jahrb. 7. 104 u. 143.
3) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**. 547 (1901).
4) Ib. **33**. 545.

Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit von KJ und $S(CN_3)_3J$ in flüssigem HCN hat sich nämlich herausgestellt, dass das molekulare Leitvermögen dieser Salze um das Vierfache dasjenige in wässrigen Lösungen übertrifft. Auch zeigte die Blausäure selbst ein spezifisches Leitvermögen von der Grösse $0,5 \cdot 10^{-5}$, also erhebliche Selbstdissociation.

Der oben erwähnte Analogieschluss lässt sich nicht auf flüssiges Cyan ausdehnen, denn in Uebereinstimmung mit älteren Versuchen von Gore hat der Verf. gefunden, dass diesem Körper ein überaus geringes Lösungsvermögen sowohl für anorganische wie auch organische Salze zukommt. Auch selber leitet er den elektrischen Strom sehr schlecht, ebenso wie die in ihm gelösten Salze. Auf Grund dieses Verhaltens vermuthet der Verf., dass dem flüssigen Cyan eine einfachere Konstitution als dem gasförmigen $(CN)_2$ zukommen dürfte.

Von grossem Interesse ist eine sehr vollkommen durchgeführte Untersuchung über flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel von P. Walden und M. Centnerszwer.[1] Das Schwefeldioxyd versprach deshalb besonderes Verhalten zu zeigen, weil es im Gegensatz zu den sonst untersuchten Lösungsmitteln (H_2O, NH_3 etc.) aus zwei chemisch sich sehr ähnlichen Elementen besteht. Mehrfach fraktionirtes SO_2 ergab eine Eigenleitfähigkeit von $0,96 \times 10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$ bei 0^0; dieselbe liegt also zwischen der des reinsten Wassers ($0,43 \times 10^{-7}$ bei 18^0) und des reinsten Ammoniaks ($1,42 \times 10^{-7}$ bei -79^0). Welches die Ionen des SO_2 sind, lässt sich nicht entscheiden; Verff. schliessen aus Analogie auf $S^{····}$- resp. $SO^{··}$-Ionen, da durch die Leitfähigkeitsmessungen an $TeCl_4$ auch die Existenz eines vierfach positiv geladenen $Te^{····}$-Ions wahrscheinlich gemacht wird. SO_2 löst leicht die meisten binären Haloidsalze, besonders die Jodide, fast alle Salze organischer Basen und viele organische Nichtelektrolyte. Die Lösungen leiten etwa so gut wie wässrige Lösungen derselben Salze, in manchen Fällen besser. Doch zeigen die Werthe ein ganz anderes Verhalten, denn weder gilt das Kohlrausch'sche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen noch auch das Verdünnungsgesetz, weder das Ostwald'sche $k = \frac{c_i^2}{c_s}$, noch das van't Hoff'sche $k = \frac{c_i^{1,5}}{c_s}$, selbst nicht bei den grössten Verdünnungen (0,0005 Mol./Liter). Die molekulare Leitfähigkeit nimmt ab in der Reihe Jodid, Bromid, Chlorid, Rhodanid. Die Wirkung der

1) Bull. de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Petersburg (5) **15**. 17—119; Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 1076—1078.

Natur des Kations ist grösser als in Wasser, z. B. leiten Rb-Salze sehr viel besser als Na-Salze, die Ammoniumbasen um so besser, je weitergehend sie substituirt sind. Komplexbildung, z. B. $KJ + J_2 = KJ_3$, führt zu besserer Leitfähigkeit, im Gegensatz zu Wasser. Ueberhaupt weisen die Leitfähigkeitsmessungen in Uebereinstimmung mit dem sonstigen Verhalten darauf hin, dass die SO_2-Lösungen viel komplizirter konstituirt sind als die wässrigen.

Der Temperaturkoefficient ist nur bei tiefen Temperaturen positiv, und sehr verschieden bei verschiedenen gelösten Salzen. Bei allen Elektrolyten in SO_2 ist ein Maximum der Leitfähigkeit zu konstatiren; nach den mitgetheilten Interpolationsformeln liegen die Maxima bei folgenden Temperaturen:

	Mol./Liter	$\Lambda_{max.}$	bei der Temperatur t^0
KJ	120,3	65,8	— 21,5
KJ	12,1	45,7	— 17,5
$N(C_7H_7)H_3Cl$.	10,8	6,42	— 78,7
$S(CH_3)_3J$ . . .	33,7	92,2	+ 11,03
NH_4CNS . . .	101,4	38,0	— 45,6
NH_4CNS . .	10,1	82,6	— 35,3
$N(C_2H_5)_4J$ . .	94,6	123,5	+ 34,2
$N(CH_3)_4Cl$ . .	109,6	106,7	+ 5,35

Die grosse Verschiedenheit der Aequivalentleitfähigkeiten, die schon aus obiger Reihe von Λ zu erkennen sind, sieht man noch besser aus folgender Tabelle. So ist die Aequivalentleitfähigkeit Λ für $v = 32$ Mol./Liter

RbJ	KJ	NH_4J	NaJ
45,4	41,3	38,7	31,6

und für die Verdünnung $v = 1024$ Mol./Liter

$N(CH_3)H_3Cl$ . . .	38,1	$N(C_2H_5)H_3Cl$ . . .	38,1
$N(CH_3)_2H_2Cl$ . . .	37,0	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$ . . .	43,4
$N(CH_3)_3HCl$ . . .	42,1	$N(C_2H_5)_3HCl$ . . .	58,5
$N(CH_3)_4Cl$	151,2	$N(C_7H_7)H_3Cl$ . . .	31,7

Die Temperaturkoefficienten bei 0° sind sehr gross, zwischen + 0,445 und — 0,35; die bestleitenden Substanzen haben meistens die positiv grössten Koefficienten und umgekehrt. Mit steigender Konzentration scheint wie bei Wasser der Koefficient abzunehmen; wenigstens wurde das in zwei Fällen konstatirt. Nähert man sich der kritischen Temperatur (157°), so nimmt die Leitfähigkeit sehr stark ab, jedoch, wie die Versuche von Hagenbach[1] zeigen, nicht auf Null.

1) Jahrb. 7. 287 u. 8. 163.

Eine bemerkenswerthe Thatsache, die auch im Ammoniak von Franklin und Kraus[1] an Nitrokohlenwasserstoffen und Sulfosäureamiden gefunden ist, dass nämlich die molekulare Leitfähigkeit auch von tertiären Basen wie Chinolin, Pyridin, α-Picolin, Triphenylphosphin mit der Verdünnung erheblich steigt (R. Abegg hat sogar das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz an den Zahlen bestätigt gefunden),[2] erklären Verff. dadurch, dass der dreiwerthige Stickstoff dieser Basen fünfwerthig wird, SO_2 addirt und dieses wieder als SO_2''-Ion abspaltet. Abegg ist dagegen der Ansicht, dass das benutzte SO_2 in diesen Versuchen nicht ganz wasserfrei war.

Die aus der latenten Verdampfungswärme (91 Cal.) berechnete Siedepunktserhöhung von 15°/Mol. bestätigte sich an Lösungen von Toluol, Acetanilid, Naphtalin, Trimethylmethan, Weinsäurediisobutylester und β-Naphtholpikrat, welch letzteres in SO_2-Lösung vollkommen dissociirt ist. Bei den leitenden Substanzen ist nicht, wie man in Analogie zu dem Verhalten wässriger Lösungen annehmen müsste, der van't Hoff'sche Faktor $i > 1$, sondern oft viel kleiner, eine Erscheinung, die auch an anderen Lösungsmitteln beobachtet ist und darauf schliessen lässt, dass durch Association der Moleküle Komplexmoleküle entstanden, diese zum Theil wieder elektrolytisch in Ionen dissociirt sind, und zwar so wenig, dass die durch die Association entstandene Verminderung der kryoskopisch wirkenden Stofftheilchen die durch die elektrolytische Dissociation verursachte Vermehrung bei weitem übertrifft. Die elektrolytische Dissociation dürfte also verhältnissmässig gering sein, die Ionenbeweglichkeit aber viel grösser als im Wasser, wodurch die hohe Leitfähigkeit hervorgerufen wird. Die i-Werthe steigen mit wachsender Verdünnung, wenn sie kleiner, werden jedoch kleiner, wenn sie grösser als 1 sind. Es ist das vielleicht so zu erklären, dass bei allen Salzen die Association mit wachsender Verdünnung abnimmt, dass die associirten Moleküle stärker dissociirt sind als die nichtassociirten (s. oben bei KJ und KJ_3, S. 115). Bei der Verdünnung finden nun folgende Vorgänge statt: a) die Anzahl der osmotisch wirkenden neutralen Moleküle vermehrt sich durch Rückgang der Association. b) Die Anzahl der Ionen vermehrt sich durch wachsende Dissociation der übrig bleibenden komplexen Moleküle, und c) der entstehenden und vorhandenen Einzelmoleküle. d) Die Anzahl vermindert sich dadurch, dass aus den stark dissociirten komplexen Molekülen schwach disso-

1) Jahrb. 7. 147.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1077.

ciirte Einzelmoleküle entstehen. Ueberwiegt d die Summe von a + b + c, so sinkt *i* mit steigender Verdünnung, überwiegt aber a + b + c, so steigt es. Dabei kann es vorkommen, dass bei demselben Salz *i* in einem Konzentrationsgebiet steigt, in einem anderen dagegen konstant bleibt oder fällt; für alle Fälle finden sich in folgender Tabelle Beispiele. Die Tabelle enthält die *i*-Werthe für verschiedene Substanzen und verschiedene Verdünnungen.

$v =$	1	2	4	8	16
KJ	0,42	0,55	0,63	0,74	0,86
KCNS . . .	0,41	0,49	0,60	0,68	0,71
NaJ	—	0,57	—	—	—
NH_4J . . .	0,41	0,53	0,64	0,71	0,82
NH_4CNS . .	0,29	0,40	—	—	—
RbJ	0,52	0,61	0,73	0,82	0,85
$N(CH_3)H_3Cl$.	0,28	0,38	0,49	0,62	0,81
$N(CH_3)_2H_2Cl$.	0,87	0,79	0,76	0,82	0,86
$N(CH_3)_3HCl$.	1,12	1,00	0,99	0,96	0,96
$N(CH_3)_4Cl$ . .	1,16	1,08	1,05	1,03	1,02
$N(CH_3)_4Br$ . .	1,30	1,10	1,01	0,97	0,95
$N(CH_3)_4J$ . .	1,26	1,20	1,16	1,18	1,23
$N(C_2H_5)H_3Cl$.	0,43	0,50	0,62	0,68	0,71
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$.	0,70	0,69	0,70	0,76	0,78
$N(C_2H_5)_3HCl$.	1,15	1,06	1,06	1,05	1,06
$N(C_2H_5)_4J$ . .	1,61	1,39	1,27	1,17	1,11
$N(C_7H_7)H_3Cl$.	0,44	0,51	0,59	0,72	0,80
$S(CH_3)_3J$ . .	0,84	0,97	1,03	1,06	1,08

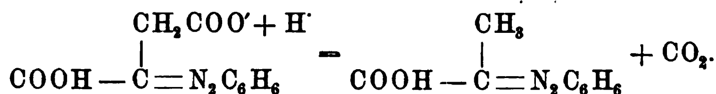
Die Resultate sind auch deswegen besonders interessant, weil sie zeigen, dass es ein Glückszufall gewesen ist, dass man die osmotischen Gesetze zuerst an Wasser studirt hat, welches anscheinend in den wenigsten Fällen eine merkliche, die Einfachheit der Gesetze störende Association der gelösten Moleküle verursacht, während mit anderen Lösungsmitteln, die selber weniger associirt sind und deshalb die Association gelöster Stoffe begünstigen (Dutoit),[1] diese Gesetze wohl kaum gefunden worden wären (Abegg l. c.). Auch in wässrigen Lösungen dürfte dort, wo die Gesetze versagen, ein ähnlicher Grund nicht unmöglich sein. — Erwähnt sei noch, dass die Verff. die Litteratur über nichtwässrige Lösungen, die wir im Jahrbuch stets verfolgt haben, eingehend zusammenstellen.

---

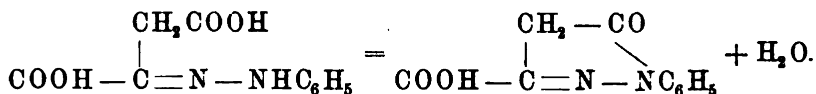
1) Jahrb. 5. 65.

Aehnlich wie SO_2 verhält sich nach Versuchen von Frankland und Farmer das flüssige Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel.[1] N_2O_4 ist ein gutes Lösungsmittel für organische Stoffe, anorganische Säuren jedoch werden nicht merklich dissociirt, d. h. sie leiten nicht. Die molekulare Siedepunktserhöhung beträgt 13,7° (an Nitrobenzol etc. gefunden); Siedepunktsmessungen an anderen Stoffen weisen auf eine starke Association hin. Anorganische Salze werden nur wenig gelöst.

Affinitätskonstanten. — Eine neue interessante Methode zum Vergleich der Stärke von Säuren ist von H. J. H. Fenton und H. O. Jones angegeben worden.[2] Erhitzt man das Hydrazon der Oxalessigsäure in reinem Wasser, so liefert es unter Abspaltung von Kohlensäure das Hydrazon der Brenztraubensäure.



Je mehr Wasserstoffionen zugesetzt werden, desto mehr geht diese Reaktion zurück und macht einer anderen Platz, der Bildung von Pyrazoloncarbonsäure unter Wasserabspaltung



Die Kohlensäureentwicklung geht also mit der Stärke der zugesetzten Säure zurück und kann als Maass der letzteren dienen. Verff. erklären die Erscheinung dadurch, dass das Anion des Oxalessigsäurehydrazons unbeständig ist, dass also die Zurückdrängung der Dissociation des Hydrazons durch die Säure die Kohlensäureentwicklung verringert. Die Reaktion muss deshalb abhängig sein von der Dissociationskraft des Lösungsmittels, in welchem der Versuch gemacht wird; die Wirkung der Säure muss ferner verringert werden, wenn ein Salz mit gleichem Anion zugesetzt wird. Beide Forderungen der Dissociationstheorie konnten bestätigt werden. Fremde Salze, Basen und Nichtelektrolyte sind ohne Einfluss. In Wasser ist ohne Säurezusatz die Kohlensäureentwicklung am stärksten, dann folgt Pyridin (welches also in Uebereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen von Laszcynski und Gorski eine starke dissociirende Kraft hat), Amylalkohol, Toluol, Nitrobenzol. Um ein genaues Maass für die Dissociationskraft zu haben, müsste man berücksichtigen, dass in den

1) Proc. Chem. Soc. **17**. 201.

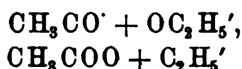
2) Ib. **16**. 202 (1900); **17**. 24—25; Cambr. Proc. **11**. 108—109.

schwachen Lösungsmitteln Wasser abgespalten, das Lösungsmittel also verunreinigt wird.

Eine Beziehung zwischen der Reaktionskonstanten des Zerfalls der Ester und der elektrolytischen Dissociationskonstanten der in dem Ester vorhandenen Säure suchte H. v. Euler aufzufinden durch Messung des Gleichgewichts zwischen Ester, Wasser, Säure und Alkohol.[1] K ist die Dissociationskonstante der Säure und $K_1 = \frac{(\text{Säure})^2}{(\text{Ester})\ (\text{Ws ser})}$.

Ester der	K	K_1 Methyl	Aethyl	Propyl
Essigsäure	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,27	0,2
Propionsäure . . .	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,27	—
Ameisensäure . . .	$21 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,36	0,25
Chloressigsäure . .	$155 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,42	—
Salzsäure	ca. 3	0,66	1,2	—

Die Aethylester sind am stärkten, die Methylester am wenigsten hydrolytisch zerfallen, was im Widerspruch mit der Theorie steht, dass, je stärker die Säure, um so geringer die Hydrolyse der die Säure enthaltenden Salze ist. Verf. meint, dass die elektrolytische Dissociation nach den zwei Gleichungen



$$CH_3CO^{\cdot} + OC_2H_5',$$
$$CH_3COO + C_2H_5'$$

stattfinden könne, eine nicht sehr wahrscheinliche, jedenfalls aber auf anderem Wege zu prüfende Annahme.

Die Avidität des Phenols bestimmte J. S. Plotnikow[2] nach einer thermochemischen Methode, und zwar durch Bestimmung des thermischen Effekts bei der Einwirkung von Phenol auf Natriumsulfat. Bei der Einwirkung von einem Grammäquivalent Phenol auf ein Aequivalent Natriumsulfat werden 225 Calorien absorbirt. Bezeichnet man mit x den Bruchtheil der Menge Natriumsulfat, welcher durch Zusatz von einem Aequivalent Phenol zersetzt wird (im Sinne der Dissociationstheorie ist er annähernd dem Dissociationsgrad des Phenols gleich), so berechnet sich daraus unter Berücksichtigung der Mischungswärmen, welche vom Verf. durch besondere Versuche festgestellt worden sind, x zu 0.025. Die Avidität des Phenols ist demnach = 0,0126 (die Avidität der Schwefelsäure

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 405—412.

2) Journ. d. russ. Phys. Chem. Ges. **33**. 51—61; nach einem Referat von Centnerszwer, Zeitschr. f. Elektroch. 8. 73.

= 0,49 gesetzt). Das Phenol ist also bedeutend schwächer als Essigsäure und etwas stärker als Borsäure.

Aus den bekannten Bestimmungen der Hydrolyse des Kaliumphenolats (Shields) und Leitfähigkeitsmessungen von Walker geht jedoch hervor, dass Phenol bedeutend schwächer als Borsäure und wenig stärker als Kohlensäure ist.

Das vorhandene Zahlenmaterial über die Affinitätskonstanten organischer Säuren ist durch eine Anzahl von Messungen vervollständigt worden. So bestimmten W. A. Bone und C. H. G. Sprankin die Dissociationskonstanten mehrerer alkylsubstituirter Bernsteinsäuren,[1] die zusammen mit anderen früher bestimmten folgende Uebersicht ergeben.

Monosubstituirte Bernsteinsäuren.

Methyl	0,0085	Isopropyl	0,0076
Aethyl	0,0085	Isobutyl	0,0088
Propyl	0,00886	Isoamyl	0,0096

α-α'-dialkylirte Säuren mit einer Methylgruppe.

	trans	cis
Dimethyl	0,0196	0,0123
Methyläthyl	0,0207	0,0201
Methylpropyl	0,0335	0,0271
Methylisopropyl	0,0158	0,066
Methylisobutyl	0,0226	0,056
Methylisoamyl	0,0236	0,0385

Dreifach alkylirte Bernsteinsäuren.

Trimethyl	0,0320	Dimethylisopropyl	0,0432
Dimethyläthyl	0,0566	Dimethylisobutyl	0,0616
Dimethylpropyl	0,0150	Dimethylisoamyl	

Symmetrisch substituirte Bernsteinsäuren.

	trans	cis
Dimethyl	0,0196	0,0123
Diäthyl	0,0245	0,0201
Dipropyl	0,0250	0,049
Diisopropyl	0,0108	0,230
Diisobutyl	0,0226	0,056

Reihe 1 zeigt, dass die Konstante mit wachsendem Molekulargewicht zunimmt, entsprechend der Elektroaffinitätstheorie. Isopropyl

1) Journ. of chem. Soc. **77**. 1298—1310 (1900).

ist eine Ausnahme. Reihe 2, 3 und 4 zeigen, dass normales Alkyl die Konstanten erhöht, sowohl der Trans- wie der Cisverbindungen. Isoalkyl verhält sich bei den beiden verschieden. Einige weitere Folgerungen ergeben sich ohne weiteres aus den Zahlen.

Eine ähnliche Zusammenstellung wird von J. W. Mellor (einige α-alkylirte Säuren)[1] auf Grund eigner und früherer Messungen gegeben.

	Bernstein-	Glutar-	Adipin-	Pimelinsäure
Säure	0,0068	0,0047	0,0037	0,0035
α-Methyl . . .	0,0085	0,0054	0,0041	0,0031
α-Aethyl . . .	0.0086	0,0056	0,00415	—
α-Propyl . . .	0,0089	0,0059	0,00423	—
α-Isopropyl . . .	0,0075	0,0055	—	—
α-Isobutyl . . .	0,0088	—	—	—
α-Allyl	0,0109	—	—	—
α-Benzol . . .	0,0091	—	—	—

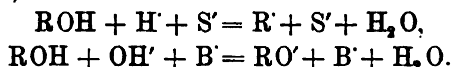
Je grösser das Molekulargewicht, desto mehr wirkt das Alkyl, und zwar erhöhend bei Bernstein-, weniger bei Glutar-, sehr wenig bei Adipin- und im Gegentheil erniedrigend bei Pimelinsäure.

Zustand gelöster Stoffe.

Amphotere Elektrolyte. — G. Bredig[2] hat in einem Vortrag die amphoteren Elektrolyte dahin definirt, dass sie sowohl H˙- wie OH′-Ionen abspalten können, und einige Beispiele dazu besprochen. Der Vortrag behandelte die ersten Resultate einer in Leipzig ausgeführten Arbeit, deren Gesammtresultate jetzt in einer Arbeit von K. Winkelblech: Amphotere Elektrolyte und innere Salze,[3] erschienen sind. Verf. macht zunächst darauf aufmerksam, dass eine Anzahl anorganischer hydroxylhaltiger Körper, wie $Sn(OH)_2$, $Al_2(OH)_3$ u. a. m. zu den amphoteren Stoffen gehören, weil sie sowohl ihre H-Atome durch Kationen bildende, wie ihre OH-Radikale durch Anionen bildende Elemente ersetzen können. Richtiger ist wohl zu sagen, dass alle Hydroxylverbindungen dies können, nur in sehr verschiedenem Maasse, dass z. B. in der Kalilauge neben K˙ und OH′-Ionen auch H˙ und KO′-Ionen vorhanden sein werden, letztere nur in ungeheuer geringer Menge, dass überhaupt alle Ionen vorhanden sein müssen,

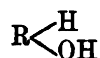
1) Journ. of chem. Soc. **78**. 126—134.
2) Jahrb. **6**. 78.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 546—595.

die überhaupt möglich sind, wie man ja auch doch ganz allgemein annehmen muss, dass alle Verbindungen, Ionen und Atome existiren, die überhaupt denkbar sind. Zu den deutlich amphoteren Hydroxylverbindungen gehören ausser den Metallhydroxyden die Oxime des Typus R:N·OH, Diazoniumhydrat und andere, natürlich auch das Wasser. Die amphoteren Elektrolyte kann man folgendermaassen eintheilen: 1. Es findet reine Kation- und Anionbildung statt; dies sind Stoffe vom Typus ROH, können mit Säuren und Basen in Verbindung treten nach den Gleichungen (S ist ein säurebildendes, B ein basisches Radikal, z. B. Cl, $\frac{1}{2}SO_4$ ... resp. Na, K, NH_4 ...).



$$ROH + H^{\cdot} + S' = R^{\cdot} + S' + H_2O,$$
$$ROH + OH' + B^{\cdot} = RO' + B^{\cdot} + H_2O.$$

Hier entstammt also H und OH derselben Hydroxylgruppe. Hierher gehören die Metallhydroxyde. $Al(OH)_3$ kann z. B., wenn sein Säurecharakter mehr hervortritt, die Ionen $Al(OH)_2O'$, $Al(OH)O_2''$ und AlO_3''' bilden, wenn aber der basische Charakter hervortritt, die Kationen $Al(OH)_2^{\cdot}$, $Al(OH)^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. 2. H- oder OH-Ionen werden abgespalten, es entsteht aber kein starker, sondern ein sehr schwacher Elektrolyt. 3. Es findet Bindung von OH' resp. H˙ statt neben Anion- und Kationbildung, z. B. bei den Amidosäuren. Der Typus für gelöste Amidosäuren würde sein



und zum Ausdruck bringen, dass H˙ und OH'-Ionen von verschiedenen Gruppen abgespalten werden. 4. Durch konstitutionelle Umlagerung hervorgerufene Umwandlung von Säure in Base oder umgekehrt. Verf. untersuchte nun hauptsächlich die Amidosäuren in Bezug auf den Grad ihrer Salzbildung mit NaOH und HCl in Wasser. Er bestimmte die Hydrolyse dieser Salze durch Leitfähigkeits- und Esterifizirungsversuche und stellte so eine Tabelle über die Konstanten der basischen und sauren Funktion dieser Stoffe auf. In folgender Tabelle ist K_s die saure, K_b die basische Konstante. Bei den vorwiegend sauren Verbindungen ist die Konstante K_s aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnen.

	K_s	K_b
Amidosulfonsäure . . .	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	—
Sulfanilsäure	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$	—
Hippursäure	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	—
Asparaginsäure	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$

	K_s	K_b
m-Amidobenzoësäure .	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}9 \cdot 10^{-11}$
p- „ . . .	$9{,}3 \cdot 10^{-6}$	$3{,}6 \cdot 10^{-12}$
o- „ .	$8{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}0 \cdot 10^{-12}$
Asparagin	$\begin{Bmatrix} 2{,}4 \cdot 10^{-8} \\ 5{,}2 \cdot 10^{-9} \end{Bmatrix}$	$1{,}8 \cdot 10^{-12}$
Taurin	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	zwischen Asparagin- und Hippursäure
Alanin	$9{,}0 \cdot 10^{-10}$	$3{,}8 \cdot 10^{-12}$
Glycokoll	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$	$2{,}9 \cdot 10^{-12}$
Leucin	$3{,}1 \cdot 10^{-10}$	$2{,}7 \cdot 10^{-12}$
Sarkosin	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	$1{,}8 \cdot 10^{-12}$
Betaïn	—	$7{,}6 \cdot 10^{-13}$

Verf. schliesst an diese Tabelle und an seine Versuche Betrachtungen über die Wirkung von Substitutionen auf die Konstante und über die Konstitution der untersuchten Substanzen. Wir geben einiges aus seiner Zusammenfassung wieder.

Die Reihenfolge m-, p- und o-Amidosäure in Bezug auf ihre saure Konstante ist anders, als man nach der Konstitution erwarten sollte. — Das Asparagin ist besonders interessant, indem sein Natriumsalz genügend hydrolysirt ist, um die Affinitätsgrösse des Asparagins bestimmen zu lassen, und dieses selbst in dem Grade Elektrolyt ist, dass man seine Affinitätskonstante direkt aus der Leitfähigkeit ermitteln kann. — Die Amidosulfonsäuren sind, soweit solche untersucht wurden, so stark, dass basische Funktion bei ihnen nicht sicher festzustellen ist. Eine ziemlich schwache Sulfonsäure ist die Säure des Methylorange. Sie ist nach annähernder Bestimmung des Verf. im Gegensatz zu Küster's Vermuthung sicher weit stärker als Kohlensäure. — Die Blausäure, deren Chlorid ein neutraler Stoff ist, und die der Stärke nach zwischen dem Asparagin und dem Alanin steht, lässt keine basische Funktion erkennen. Beim Hydroxylamin macht der Versuch schwach saure Eigenschaft wahrscheinlich. — Im Ganzen sind die Beziehungen zwischen basischer und saurer Funktion recht auffallende. Vor allem ergiebt sich aber für die Amidobenzoësäuren und für die Reihe Alanin, Glycokoll, Leucin, Sarkosin, Betaïn die unerwartete Erscheinung, dass die stärkere Säure zugleich die stärkere Base sein kann, während man erwarten sollte, dass Stoffe mit stärkerer basischer Gruppe eine schwächere Säurefunktion habe. — Einfache Beziehungen zwischen den Grössen der sauren und basischen Funktion bei direkt vergleichbaren Amidosäuren ergeben sich nicht, und dieser Umstand weist darauf hin, dass in

den einzelnen Molekülen noch besondere konstitutive Einflüsse sich geltend machen, die sich aber vorläufig nicht aufklären lassen. — Was die Konstitution der Amidosäuren anlangt, die man gewöhnlich als „innere Salze“ oder Anhydride auffasst, so wird man wohl annehmen müssen, dass in ihrer wässrigen Lösung der Hauptsache nach hydrolysirte Moleküle undissociirt vorhanden sind, indem Wasser auf diese inneren Salze hydrolysirend wirkt, wie auf andere Salze schwacher Säuren und schwacher Basen, oder mit anderen Worten, dass Wasser als schwache Base und Säure mit ihrer Säure- und Basisgruppe Salzbildung zu undissociirten Molekülen eingeht.

Einen weiteren Fall amphoterer Dissociation beschreibt Th. Paul in einer Arbeit: Untersuchungen über Theobromin und Koffeïn und ihre Salzbildung. 1. Abth. Theoretisches über die Konstitution des Theobromins und Koffeïns und ihrer Salze in wässriger Lösung. Anwendung auf das Theobromin.[1] Das Koffeïn (Trimethylxanthin) $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$ und das Theobromin (Dimethylxanthin) $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ sind geschätzte Arzneimittel, die sich aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit im Wasser nicht in Substanz anwenden lassen. Obwohl sie sich gegen starke Säuren wie schwache Basen und gegen starke Basen wie schwache Säuren verhalten, lassen sie sich auch nicht in Form ihrer Salze benutzen, da diese sehr stark hydrolytisch gespalten sind. Die gleichzeitige saure und basische Natur dieser Stoffe macht sie für den Elektrochemiker interessant. Verf. giebt zunächst eine elementare Darstellung der Vorgänge bei der elektrolytischen Dissociation und der Neutralisation des Theobromins und Koffeïns. Sodann werden eingehende physikalisch-chemische Messungen an diesen beiden Stoffen beschrieben. Verf. fasst in seinem Referat in der Zeitschr. f. physik. Chem. die Resultate folgendermaassen zusammen.

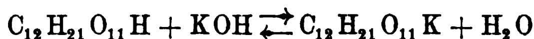
Das Theobromin und Koffeïn, welche sich in wässrigen Lösungen starken Säuren gegenüber wie schwache Basen und zu starken Basen wie schwache Säuren verhalten, gehören zu den amphoteren Elektrolyten. Als solche vermögen sie im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissociation sowohl negative Hydroxylionen (OH-Ionen) wie auch positive Wasserstoffionen (H-Ionen) zu bilden. Ausserdem besteht die Möglichkeit, dass eine Molekel gleichzeitig negative OH-Ionen und positive H-Ionen abspaltet und ein mit einer positiven und einer negativen Ladung versehenes Zwitterion entsteht. — In

1) Arch. d. Pharm. **239**. 48—90; Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 747—750, Referat von Th. Paul.

einer gegebenen Menge wässriger Salzsäure löst sich so viel festes Theobromin, bis der Quotient aus positiven Theobrominionen und positiven Wasserstoffionen einen bestimmten Werth erreicht, welcher nur vom Volum der Lösung abhängt und abhängig ist von der Konzentration der Säure. — In einer gegebenen Menge wässriger Natronlauge löst sich so viel festes Theobromin, bis der Quotient aus negativen Theobrominionen und negativen Hydroxylionen einen bestimmten Werth erreicht, welcher nur vom Volum der Lösung abhängt und unabhängig ist von der Konzentration der Lauge. — Theobromin löst sich in Wasser von 18° im Verhältniss 1 : 3282 auf. In 1 Lit. der gesättigten Lösung sind 0,3047 g = 0,00169 Mol., oder in 591,4 Lit. derselben ist ein Mol. = 180,2 g Theobromin enthalten. — In 1 Lit. normaler, wässriger Salzsäure lösen sich bei 18° 0,8300 g = 0,00461 Mol. und in 1 Lit. $^1/_4$-normaler Salzsäure 0,4710 g = 0,00261 Mol. Theobromin. Diese Löslichkeit ist wesentlich grösser als in reinem Wasser, aber nicht annähernd so gross, wie sie sein müsste (1,00169 bezw. 0,25169 Mol.), wenn vollkommene Salzbildung einträte. Nur 2,9 Promille der normalen und 3,7 Promille der $^1/_4$-normalen Salzsäure ist durch das Sättigen mit Theobromin in „salzsaures Salz" verwandelt worden. Das salzsaure Salz ist demnach in wässriger Lösung ausserordentlich stark hydrolysirt. — In 1 Lit. $^1/_4$-normaler wässriger Natronlauge lösen sich bei 18° 43,61 g = 0,2419 Mol. und in 1 Lit. $^1/_{10}$-normaler Natronlauge 17,54 g = 0,0974 Mol. Theobromin. Diese Löslichkeit ist im Gegensatz zu derjenigen in Salzsäure nur wenig geringer, als sie sein müsste (0,25169 bezw. 0,10169 Mol.), wenn eine vollkommene Salzbildung einträte. Das Theobrominnatrium ist in wässriger Lösung ebenfalls hydrolysirt, aber ganz bedeutend weniger wie das salzsaure Salz. — Die durchschnittliche molekulare elektrische Leitfähigkeit der gesättigten wässrigen Theobrominlösung beträgt bei 18° nach Abzug der spezifischen Leitfähigkeit des zur Herstellung der Lösung benutzten Wassers 0,9. Sie wird nur durch die saure Dissociation des Theobromins bedingt. — Aus der elektrischen Leitfähigkeit in wässriger Lösung ergiebt sich die Dissociationskonstante für die saure Dissociation des Theobromins $k_1 = 0,0000000133$. Sie entspricht ungefähr derjenigen substituirter Phenole und der Kresole, ist aber ca. 100 mal kleiner als die der Harnsäure. — Der aus der elektrischen Leitfähigkeit in wässriger Lösung berechnete Dissociationsgrad des Theobromins beträgt für die saure Dissociation 0,27 %. — Die elektrischen Leitfähigkeiten der gesättigten Theobrominlösungen in normaler und $^1/_4$-normaler Salzsäure sind nur ganz unbedeutend geringer als diejenigen der reinen Säuren (294,6

gegen 301,7 und 336,7 gegen 340,2). Diese geringe Leitfähigkeitsverminderung steht mit der geringen Löslichkeit des Theobromins in wässriger Salzsäure im vollen Einklang. — Aus der Hydrolyse des salzsauren Theobromins in wässriger Lösung ergiebt sich die Dissociationkonstante für die basische Dissociation desselben $k_2 = 15 \cdot 10^{-15}$. Das Theobromin ist demnach eine ca. 40000mal schwächere Base als das Anilin und noch ca. 60mal schwächer als das Betaïn, welches ebenfalls zu den amphoteren Elektrolyten gehört. Die Dissociationskonstante der sauren Dissociation ist also 1 Million mal grösser, als diejenige der basischen Dissociation. — Die elektrische Leitfähigkeit der gesättigten Theobrominlösung in $^1/_4$-normaler Natronlauge ist ca. viermal geringer, als diejenige der reinen Lauge. Diese Leitfähigkeitsverminderung entspricht der ziemlich quantitativen Salzbildung. — Da das Theobromin als Base viel schwächer ist wie das Betaïn, als Säure aber bedeutend stärker als dieses, bildet es ein Gegenstück zu dem von G. Bredig und K. Winkelblech bei der Sarkosinreihe beobachteten Falle, in welchem die stärkere Säure auch die stärkere Base war.

Auch der Zucker kann als Säure und als Base funktioniren, wie aus dem Vergleich der beiden folgenden Untersuchungen hervorzugehen scheint. Aus Messungen von C. J. Martin und O. Masson[1] über den Einfluss des Rohrzuckers auf die Leitfähigkeit von Lösungen von KCl, HCl und KOH mit Nachweis der Salzbildung im letzteren Falle ergiebt sich, dass Rohrzucker nicht als Nichtelektrolyt, sondern als eine äusserst schwache Säure aufzufassen ist. KCl und HCl wurden in ihrer Leitfähigkeit durch Zusatz des Zuckers nur so viel beeinflusst, als die Rohrzuckerlösungen eine grössere innere Reibung haben als Wasser, NaOH aber sehr viel mehr, so dass man hier eine Reaktion



$$C_{12}H_{21}O_{11}H + KOH \rightleftarrows C_{12}H_{21}O_{11}K + H_2O$$

annehmen muss. Das Kaliumsacharat wird natürlich ziemlich weitgehend hydrolytisch gespalten sein, d. h. obige Neutralisationsreaktion geht nur bis zu einem kleinen Grade vor sich, der Rest des Sacharats dürfte aber in verdünnter Lösung ziemlich weitgehend elektrolytisch dissociirt sein.

Nach zahlreichen Untersuchungen von Magnanini erhalten Zuckerlösungen durch Zusatz von Borsäure eine starke, bisweilen hundertfache Leitfähigkeitsvermehrung. Montani untersuchte auch die Aldehyde (Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Zucker

1) Journ. of chem. Soc. 79/80. 707—714; Proc. chem. Soc. 17. 91.

und einigen Aldehyden in Gegenwart von Borsäure[1]). Es zeigte sich, dass Aldehyde ohne Hydroxyl diese Eigenthümlichkeit nicht zeigen, jedoch aromatische Aldehyde, die zugleich Hydroxyl enthalten. Die Erscheinung scheint also an Anwesenheit von Hydroxyl gebunden zu sein und lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die Borsäure mit den betr. Körpern esterartige, dissociirte Verbindungen bildet.

Säuren. — Wie wir im Vorjahre[2] berichteten, hat Bredig gefunden, dass das Wasserstoffsuperoxyd eine Säure in der Stärke etwa der Kohlensäure zu sein scheine. In diesem Jahre theilte G. Bredig Versuche von Calvert mit (Das Wasserstoffsuperoxyd als Säure), die die Säurenatur desselben unzweifelhaft machen.[3] Die Versuche, die auf diesen Schluss führen, sind folgende. 1. Das Wasserstoffsuperoxyd wird durch Platin (siehe S. 63) zersetzt; in alkalischer Lösung hat diese Reaktion einen ganz anderen Verlauf als in neutraler. 2. Der Vertheilungskoefficient des Wasserstoffsuperoxyds in wässriger Lösung gegen Aether oder Amylalkohol sinkt enorm durch Zusatz von Alkali. Es ist also in alkalischer Lösung chemisch gebunden. 3. Der Gefrierpunkt einer 0,25 norm. Natronlauge sinkt durch Zusatz von $^1/_6\,H_2O_2$ nicht, obwohl das H_2O_2 allein den Gefrierpunkt des Wassers um 0,33° erniedrigen würde. Es muss also durch das Alkali gebunden werden. 4. Hydroxylionen von Natronlauge verschwinden durch Zusatz von H_2O_2, denn die Lösung verseift Aethylacetat ohne den Zusatz sehr viel langsamer. 5. Alkalilaugen leiten nach Zusatz sehr viel weniger als ohne H_2O_2, wie folgende Tabelle zeigt, in der zum Vergleich der Leitfähigkeit nach Zusatz von HCl beigefügt ist (molekulare Leitfähigkeit bei 25° in Quecksilbereinheiten)

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
$^1/_{32}$ Alkali allein	195,5	213,1	230,6	234,9	239,4
$^1/_{32}$ Alkali + $^1/_{16}\,H_2O_2$	80,4	91,0	111,6	115,2	116,5
$^1/_{32}$ Alkali + $^1/_{32}$ HCl	97,1	107,2	127,8	129,0	128,6.

Als Elektroden wurde verzinntes Eisenblech benutzt, weil Platin das H_2O_2 zersetzt. Die Alkalisalze sind stark hydrolysirt. Nach Zurückdrängung der Hydrolyse durch grossen Zusatz von H_2O_2, das selber nicht leitet, ergab sich die Leitfähigkeit der Alkalisalze des Wasserstoffsuperoxydes bei 25° zu:

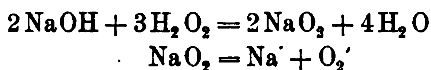
---

1) Modena 1900; Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 380.
2) Jahrb. 7. 107.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 622 – 624.

H_2O_2 Salz des	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH	
Λ_{32}	75,7	86,0	108,4	112,7	113,2	
Λ_{∞}	90,7	101,0	123,4	127,7	128,2	Mittel
Beweglichkeit des Anions	48,1	48,3	47,9	49,0	49,4	48,5.

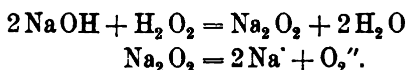
6. Lässt man in dem Vorlesungsversuch von Blanchard und Noyes[1] das Anion dieser Salze in eine Agargallerte hineinwandern, die mit Kaliumnitrat und alkalischer Bleioxydlösung leitend gemacht ist, so bildet sich ein Ring von Bleisuperoxyd; das Wasserstoffsuperoxyd ist also im Anion enthalten. Die Stärke der Säure ist etwa so wie die der unterchlorigen Säure, mit der es überhaupt viele Aehnlichkeit hat, z. B. insofern, als es durch dieselben Katalysatoren zersetzt wird wie dieses.

Die Versuche sind ausführlicher von H. T. Calvert wiedergegeben worden in einer Arbeit: Ueber die Alkalisalze des Hyperoxydes in wässriger Lösung.[2] Die Leitfähigkeitsmessungen erstrecken sich auf 2, 4, 8, 16 und 32 Mol./Liter mit $^1/_2$, 1, $1\,^1/_2$, 2, 3, 4, 5 und 6 Mol. H_2O_2 Zusatz, ebenso die Gefrierpunktsversuche. Aus den Vertheilungsversuchen, die ergeben hatten, dass sich 3 Mol. H_2O_2 an 2 Mol. NaOH binden, geht hervor, dass die Vereinigung nach der Reaktion



$$2\,NaOH + 3\,H_2O_2 = 2\,NaO_3 + 4\,H_2O$$
$$NaO_2 = Na^{\cdot} + O_2{}'$$

verläuft. Es sind also in der Lösung, wenn H_2O_2 in genügender Menge vorhanden, $O_2{}'$-Ionen. Ist Natronlauge im Ueberschuss, so ist der Vorgang wahrscheinlich ein anderer:



$$2\,NaOH + H_2O_2 = Na_2O_2 + 2\,H_2O$$
$$Na_2O_2 = 2\,Na^{\cdot} + O_2{}''.$$

Auf das $O_2{}''$-Ion beziehen sich also obige Wanderungsgeschwindigkeiten.

Wie wir im vorletzten Jahrbuch[3] berichteten, hat Miolati zur Erkennung der Basicität der Platinchloridsäure ein einfaches, elegantes Verfahren benutzt, beruhend auf der Leitfähigkeitsbestimmung der Säure bei wachsendem Zusatz von Alkali. Dies Verfahren haben A. Miolati und E. Mascetti nun auf eine Anzahl weiterer Säuren angewendet (Zur Kenntniss einiger anorganischer Säuren[4]), nämlich auf schweflige, selenige, Selen-, Tellur-, Chrom-, arsenige,

1) Jahrb. **7**. 20.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. 513—542.
3) Jahrb. **6**. 83.
4) Gaz. chim. ital. **31**. (1) 93—139.

Arsen-, phosphorige, Bor-, Jod- und Ueberjodsäure. Der Gedankengang, welcher den Versuchen zu Grunde liegt ist folgender: Zwei basische Säuren verhalten sich entweder wie zwei starke einbasische (Verff. nennen sie „starke Säuren," z. B. Schwefelsäure) oder wie zwei schwache einbasische („schwache Säuren," z. B. Tellursäure), oder wie eine schwache und eine starke einbasische Säure („gemischte Säuren", z. B. schweflige Säure). Setzt man zu einem Mol. der gelösten Säuren Alkali in wachsender Menge (in Mol. aufgetragen auf den Abscissen der Figuren 9 bis 13), so ändert sich die spezifische Leitfähigkeit (Ordinaten der Figuren 9 bis 13) in einer der Basicität der Säure entsprechenden Weise, wie in den Figuren 9 bis 13 dargestellt ist. Die Leitfähigkeit einer starken einbasischen Säure wird durch den Alkalizusatz sinken, weil die beweglicheren H-Ionen

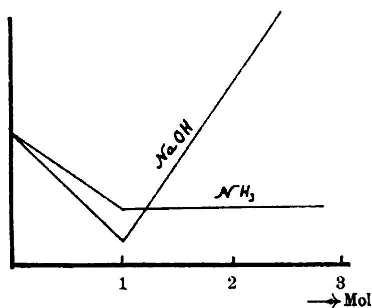


Fig. 9.

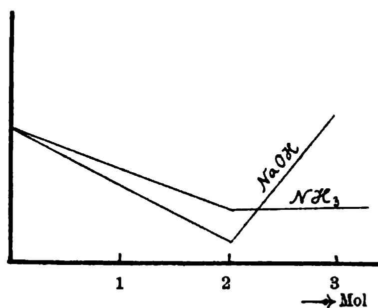


Fig. 10.

durch die langsameren Alkaliionen ersetzt werden, und zwar langsamer sinken bei Zusatz von NH_3 als bei Zusatz von NaOH, weil die $NH_4^{\cdot}$-Ionen beweglicher sind als die $Na^{\cdot}$-Ionen. Beim Neutralisationspunkt wird ein Minimum der Leitfähigkeit sein; durch weiteren Zusatz von NaOH wird die Leitfähigkeit wieder stark wachsen, bei weiterem Zusatz von NH_3 jedoch nur wenig, weil ersteres stark, letzteres wenig dissociirt ist (Fig. 9). Das Minimum liegt bei 1 Mol. Zusatz. „Starke" zweibasische Säuren werden sich ebenso verhalten, nur dass das Minimum bei 2 Mol. Zusatz liegt (Fig. 10). Hierzu gehört nach Whitney die Schwefel-, nach Verff. die Selensäure; bei diesen Säuren ist der van't Hoff'sche Faktor *i* nahe gleich 3. Bei schwachen Säuren, deren Leitfähigkeit sehr klein ist, versagt diese Messmethode oft, weil die Leitfähigkeit durch Zusatz von starken Basen von Anfang an stark wächst und in der Kurve Unstetigkeiten schwer aufzufinden sind; bei Zusatz von schwachen Basen tritt Hydrolyse ein. Dieselben werden deshalb so gemessen, dass man zu 1 Mol. Alkali in Lösung die zu untersuchende Säure hinzu-

giebt. Die Leitfähigkeit sinkt dann bis zum Neutralisationspunkt, um dann nahe konstant zu bleiben (Fig. 11).

Typisch ist der Verlauf der Kurven bei „gemischten" Säuren, i nahe = 2 (Fig. 12). Die Säuren enthalten ein weitgehend und ein nur in sehr geringem Betrage elektrolytisch abgespaltenes Wasserstoffion.

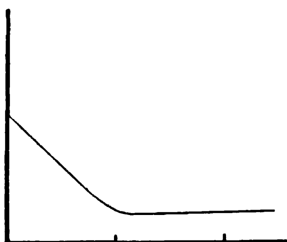


Fig. 11.

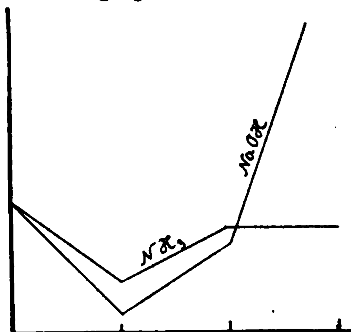


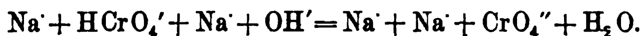
Fig. 12.

Bei Alkalizusatz sinkt zunächst die Leitfähigkeit, bis der Ersatz des ersten abdissociirten $H^{\cdot}$ durch Na vollkommen ist; dort tritt ein Minimum auf; z. B.



$$H^{\cdot} + HCrO_4{}' + Na^{\cdot} + OH' = Na^{\cdot} + HCrO_4{}' + H_2O.$$

Bei weiterem Zusatz steigt die Leitfähigkeit, weil das unabgespaltene H durch das abgespaltene Na ersetzt wird



$$Na^{\cdot} + HCrO_4{}' + Na^{\cdot} + OH' = Na^{\cdot} + Na^{\cdot} + CrO_4{}'' + H_2O.$$

Beim zweiten Neutralisationspunkt tritt eine Unstetigkeit auf, denn von da ab steigt die Leitfähigkeit wegen der hinzukommenden, sehr beweglichen OH-Ionen schneller, wenn NaOH das Alkali ist, sie bleibt nahe konstant, wenn NH_4OH das Alkali ist. Ist noch ein drittes Wasserstoffatom durch Alkali ersetzbar, wie bei dreibasischen Säuren, so steigt von dem zweiten Neutralisationspunkt ab die Leitfähigkeitskurve noch etwas, wenn NH_3 das Alkali ist, um vom dritten Neutralisationspunkt ab horizontal zu verlaufen (Fig. 13). In der NaOH-Kurve war bei solchen Säuren die Unstetigkeit in den von Verff. untersuchten Fällen nicht scharf.

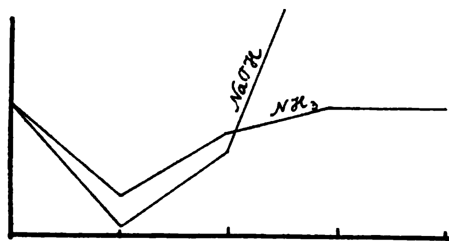


Fig. 13.

Die schweflige Säure bildet saure und neutrale Salze, z. B. K_2SO_3 und $KHSO_3$. Die Leitfähigkeitsmessungen der Säure sowie die der

sauren Salze deuten durch das langsame Wachsen der molekularen Leitfähigkeit Λ mit wachsender Verdünnung v darauf hin, dass sie binär dissociiren in die Ionen $H^{\cdot}$ und HSO_3', resp. $K^{\cdot}$ und KSO_3'. Die Zunahme von Λ mit der Zunahme von v müsste sehr viel grösser sein, wenn sich auch das zweite H-Atom an der Leitung betheiligte, wie es bei $KHSO_4$, $NaHSO_4$ etc. der Fall ist. Zu einem anderen Resultat gelangt man aber durch folgende Rechnung. Bredig hat eine Zahlenreihe für binäre und eine andere für ternäre Elektrolyte aufgestellt, aus welchen man die äquivalenten Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung aus denen bei endlicher Verdünnung annähernd berechnen kann. Für Natriumbisulfit und Kaliumbisulfit ergeben sich folgende Tabellen (μ_v = äquivalente Leitfähigkeit bei der Verdünnung v in alten Einheiten), wenn man die Bredig'schen Zahlen (x) für binäre Elektrolyte benutzt:

	Natriumbisulfit	Kaliumbisulfit
v	$\mu_v + x = \mu_\infty$	$\mu_v + x = \mu_\infty$
32	86,2 + 14,9 = 101,1	108,6 + 14,9 = 123,5
64	90,3 + 11,7 = 102,0	113,5 + 11,7 = 125,2
128	94,6 + 8,5 = 103,1	118,0 + 8,5 = 126,5
256	98,6 + 5,4 = 104,0	122,3 + 6,4 = 128,7
512	102,1 + 4,3 = 106,4	126,4 + 4,3 = 130,7
1024	105,3 + 3,2 = 108,5	129,8 + 3,2 = 133,0.

μ_∞, so berechnet, wächst also mit steigender Verdünnung. Benutzt man aber die Zahlenreihe (x') für ternäre Elektrolyte, so wird μ_∞ konstant.

32	86,2 + 26,6 = 112,8	108,6 + 26,6 = 135,2
64	90,3 + 22,4 = 112,7	113,5 + 22,4 = 135,9
128	94,6 + 17,0 = 111,6	118,0 + 17,0 = 135,0
256	98,6 + 12,8 = 111,4	122,3 + 12,8 = 135,1
512	102,1 + 8,5 = 110,1	126,4 + 8,5 = 134,9
1024	105,3 + 6,4 = 111,7	129,8 + 6,4 = 136,2
	111,7	135,4
Beweglichkeit des $Na^{\cdot}$-Ions	52,4	des $K^{\cdot}$-Ions 75,2
Differ.; Beweglichkeit d. Anions	59,3	60,2.

Danach wäre also das saure schwefligsaure Alkali ein ternärer Elektrolyt. Dasselbe ergiebt sich nun aus den Kurven, die den Typus von Fig. 12 haben. Verf. glaubt, dass diese Salze die Formel $Me_2S_2O_5$ haben, entstanden durch Abspaltungen von Wasser:



$$2MeHSO_3 = Me_2S_2O_5 + H_2O.$$

Auch für die sauren Salze der selenigen Säuren schliessen Verff. nach den von ihnen angestellten Leitfähigkeitsmessungen auf die Formel $Me_2Se_2O_5$ (entstanden aus $2 MeHSeO_3$ durch Wasserabspaltung). Die Neutralisationskurven zeigen aber den Typus Fig. 13. Die Unstetigkeit bei 3 Mol.-NH_3-Zusatz ist ziemlich scharf, bei 3 Mol.-NaOH und KOH-Zusatz aber nicht zu merken. Verff. meinen, dass das Anwachsen der Leitfähigkeit nach dem zweiten Neutralisationspunkt dadurch zu Stande kommt, dass durch weiteren NH_3-Zusatz die Hydrolyse des Salzes zurückgedrängt wird, wodurch aus den schlecht leitenden Stoffen Säure und Alkali das gut leitende Salz entsteht. (Dann dürfte aber die Unstetigkeit bei 3 Mol. NH_3 nicht scharf sein.)

Selensäure folgt dem Kurventypus Fig. 10, ist also eine Säure mit zwei stark dissociirten Wasserstoffatomen. Die Leitfähigkeit der Tellursäure bei 25° (alte Einheiten)

v	32	64	128	256	512	1024
μ	0,73	0,85	1,00	1,34	2,00	5,00,

sowie die Neutralisationskurve (Fig. 11) deuten darauf hin, dass die Säure sich wie eine einbasische Säure verhält, dass also das zweite Wasserstoffatom nicht neutralisirt wird. Trotzdem lässt die Leitfähigkeit des sauren Natriumsalzes auf einen binären Elektrolyten schliessen

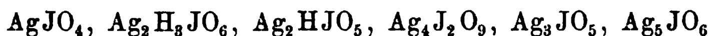
μ	90,65	94,83	98,33	100,5	103,9	107,6.

Verff. nehmen also als Formel dieses Salzes $Na_2Te_2O_7$ an.

Die Chromsäure existirt in der Lösung wahrscheinlich als $H_2Cr_2O_7$, worauf die Bildung der Salze $Me_2Cr_2O_7$ und ihr kryoskopisches Verhalten hindeuten. Sie verhält sich gemäss Fig. 12; auch die Arsensäure verhält sich nach Fig. 12, sowie auch die phosphorige Säure. Ein dritter Neutralisationspunkt wurde bei H_3PO_3 nicht gefunden. Die phosphorige Säure bildet lösliche Alkalisalze der Formel MeH_2PO_3 und Me_2HPO_3. Ihre Leitfähigkeitskurve lässt auf Einbasicität schliessen. Merkwürdig verhält sie sich gegen Indikatoren; titrirt man mit Phenolphaleïn, so findet der Farbenumschlag bei Me_2HPO_3, mit Methylorange bei MeH_2PO_3 statt. Dies hängt mit dem Verhältniss der Stärke der Indikatoren mit derjenigen der beiden Wasserstoffatome der Phosphorsäure zusammen.

Die arsenige Säure, wenn sie einem Mol. NaOH in wachsender Menge zugesetzt wird, giebt eine Kurve wie Fig. 11. Zusatz von Ammoniak zu der Säure giebt aber die Kurve 14. Die unstetigen Punkte der Kurve entsprechen nach Verf. der Meta-, Pyro- und Orthosäure. Borsäure verhält sich wie Fig. 11, Jodsäure wie

Fig. 9. Letztere liess keine Bildung saurer Salze, wie $MeHJ_2O_6$ erkennen. Die Silbersalze der Ueberjodsäure


$AgJO_4$, $Ag_2H_8JO_6$, Ag_2HJO_5, $Ag_4J_2O_9$, Ag_3JO_5, Ag_5JO_6

lassen darauf schliessen, dass die Jodsäure in Lösung Wasser anlagert und den so erhaltenen Wasserstoff als Säurewasserstoff benutzt. Das zeigte sich auch in der Neutralisationskurve, die der Fig. 13 entspricht.

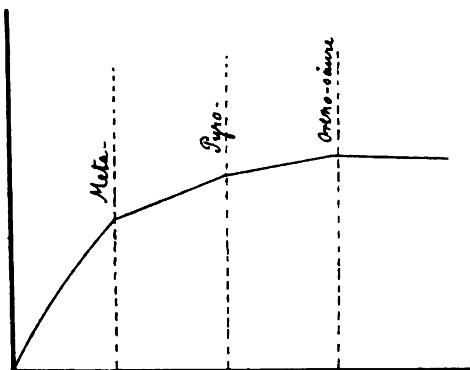


Fig. 14.

Beiträge zur Kenntniss der Tellursäure von A. Gutbier.[1] Nach einer Besprechung der Darstellungsweisen der Tellursäure theilt Verf. Leitfähigkeitsmessungen bei 25° an Tellursäure und neutralem Kaliumtellurid mit. Die Tellursäure leitet etwa ebenso schwach, wie die Cyanwasserstoffsäure, ist also zu den schwächsten Säuren zu rechnen, die wir kennen, weshalb auch Gefrierpunktserniedrigungen keine messbare Dissociation ergeben. Leider giebt Verf. nicht an, welche Einheiten er den Leitfähigkeitsmessungen zu Grunde gelegt hat, giebt die „molekulare Leitfähigkeit der Tellursäure μ" bei $v = 4$, 8, 16, 32 zu 0,1748, 0,2193, 0,3205 und 0,4023, die „äquivalente Leitfähigkeit des Kaliumtellurats λ" für $v = 32$, 128, 512, 1024 zu 124,85, 147,40, 157,90 und 163,80 an, giebt auch an, dass er sein Widerstandsgefäss mit Chlorkalium geaicht habe, ohne aber mitzutheilen, welchen Werth er für die Leitfähigkeit desselben eingesetzt habe. Jedenfalls scheint aus den zum Vergleich herangezogenen Zahlen anderer Lösungen hervorzugehen, dass er die Kohlrausch'schen Einheiten nicht zu Grunde gelegt hat. Daraus, dass die Tellursäure H_6TeO_6 beim Erwärmen zwei Moleküle Wasser nicht abgiebt, ohne gleichzeitig Sauerstoff zu verlieren, schliesst Verf. mit Recht, dass sie nicht die Konstitution $H_2TeO_4 + 2H_2O$, sondern $Te(OH)_6$ habe.

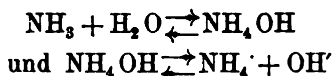
F. Mylius benutzte ausser anderem auch die Bestimmung der Leitfähigkeit, um den Uebergang einer neuen löslichen Tellur-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**. 2114 und Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**. 22—35 (1901).

säure, der Allotellursäure in die gewöhnliche Tellursäure zu zeigen.[1] Der Tellursäure ist (vgl. Gutbier vorige Seite) die Formel H_6TeO_6 zuzuschreiben, ohne dass dadurch andere Hydratbildungen ausgeschlossen sind, während der Allotellursäure $(H_2TeO_4)_n$ zuzuschreiben ist. Eine Analogie hierzu bilden Phosphorsäure H_3PO_4 und Metaphosphorsäure $(HPO_3)_n$. Die Allosäure ist viel stärker als die gewöhnliche Säure. Sie geht beim Stehen von selbst in letztere über. Die Leitfähigkeit sinkt beim Stehen erst schnell, dann langsamer fast um das Sechzigfache. Auch im übrigen unterscheiden sich die beiden Säuren sehr, wie an folgender Zusammenstellung zu sehen ist:

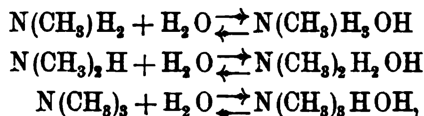
	Tellursäure	Allotellursäure
Geschmack	metallisch	sauer
Alkohol	weisse Fällung von H_6TeO_6	keine Fällung
Congoroth	Rothfärbung	Blaufärbung
NaOH	keine Fällung	weisse Fällung, im Ueberschuss löslich.

Ammoniumhydroxyd. — Wie wir im vorigen Jahrbuch berichteten, hat F. Goldschmidt die Leitfähigkeit von Ammoniaklösungen gemessen,[2] um die Konstitution des Ammoniaks in Lösungen festzustellen. Zweifellos ist Ammoniak nicht, wie aus der schwachen Dissociation hervorzugehen scheint, eine schwache Base, sondern sie rangirt wie in Bezug auf ihr sonstiges chemisches Verhalten auch in der Dissociationskonstanten mit den andern Alkalihydroxyden. Es ist nämlich anzunehmen, dass von dem gelösten Ammoniak nur ein Theil als dissociirbares NH_4OH vorhanden ist, der grösste Theil aber als NH_3. Es sind also zwei Gleichgewichtsgleichungen:



$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$
$$\text{und } NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

zu berücksichtigen, wenn man die Stärke des Ammoniaks als Base kennen lernen will. Was für Ammoniak gilt, gilt auch für die anderen Amine:



$$N(CH_3)H_2 + H_2O \rightleftarrows N(CH_3)H_3OH$$
$$N(CH_3)_2H + H_2O \rightleftarrows N(CH_3)_2H_2OH$$
$$N(CH_3)_3 + H_2O \rightleftarrows N(CH_3)_3HOH,$$

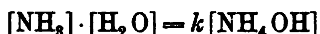
nicht aber für das tetraäthylirte Ammoniak $N(CH_3)_4OH$, bei dem keine Wasserabspaltung stattfinden kann.

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**. 2208—2220.

2) Jahrb. **7**. 142.

F. Goldschmidt[1] sucht nun in einer ausführlicheren Arbeit der Hydratationskonstanten k aus der Gleichung:



$$[NH_3] \cdot [H_2O] = k\,[NH_4OH]$$

beizukommen, indem er die Leitfähigkeit und den Dampfdruck einer Ammoniaklösung untersucht ohne und mit Zusatz von Harnstoff, welch letzterer dazu dient, die Dampfspannung, also auch die aktive Masse des Wassers herabzudrücken. Er stellt eine Gleichung für k auf, findet aber, dass k einen bei verschiedenen Versuchsbedingungen sehr gut konstanten, aber negativen Werth hat. Dass die Messungen des Verf. exakt sind, zeigt die Konstanz der K-Werthe (sie liegen zwischen —89,3 und —91). Die Negativität des Werthes lässt aber erkennen, dass entweder die Annahme von Monohydraten nicht

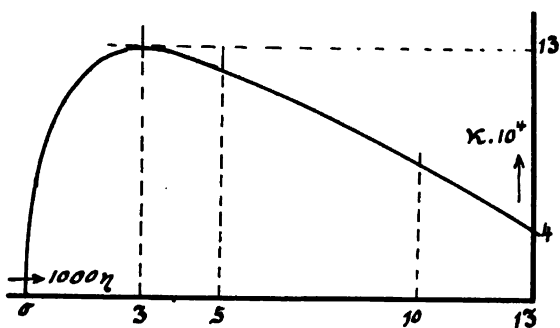


Fig. 15.

richtig ist (was aber nicht sehr wahrscheinlich ist), oder dass der Harnstoffzusatz nicht nur die aktive Masse des Wassers ändert, sondern noch andere Reaktionen eingeht resp. durch seine Anwesenheit veranlasst.

Der zweite Theil der Arbeit behandelt die Leitfähigkeit wässriger Ammoniaklösungen. Wie aus den schon im vorigen Jahre mitgetheilten Zahlen hervorgeht, durchläuft die Kurve „spezifische Leitfähigkeit-Aequivalentkonzentration“ bei etwa 3 Mol. ein Maximum. Fig. 15 stellt die Kurve „Aequivalentkonzentration/Leitfähigkeit“ dar. Die Dissociationskonstante sinkt stark mit wachsender Konzentration; die Zahlen dafür sind ebenfalls im vorigen Jahrbuch mitgetheilt. Der anomale Gang der Werthe der Dissociationskonstanten legt den Gedanken an Komplexbildung nahe. Kryoskopische Versuche zeigten jedoch, dass eine solche nicht vorhanden ist. Eine andere Erklärung wäre durch die Annahme gegeben, dass durch die

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28. 97—139.

Anwesenheit vieler NH_3-Moleküle in den konzentrirteren Ammoniaklösungen die Beweglichkeit der Ionen stark beeinflusst werde, wodurch das Maximum der Kurve in Fig. 15 vollkommen erklärt wäre. Die weiteren Versuche sind bestimmt, diese Hypothese zu prüfen. Zunächst ergab sich, dass die Viskosität des Wassers durch Zusatz von 1 Mol. Ammoniak pro Liter um etwa 3 % erhöht wird. Dann

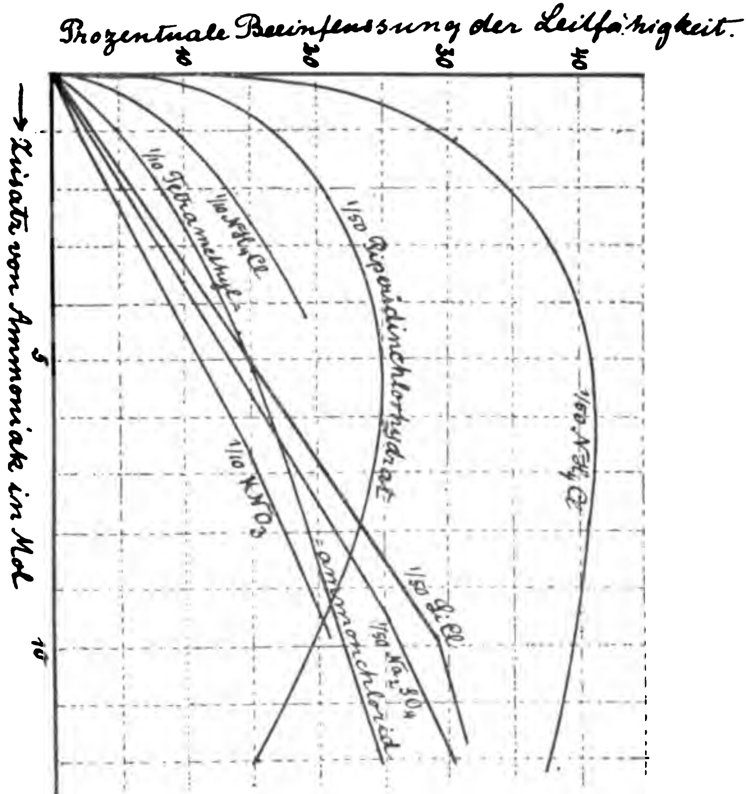


Fig. 16.

wurden Leitfähigkeitsmessungen verschiedener Salze in reinem und ammoniakhaltigem Wasser angestellt. Die Fig. 16 zeigt den Einfluss. Man sieht an den Kurven, dass die Leitfähigkeit der Salze KNO_3, Na_2SO_4, LiCl, (auch NaCl) durch Zusatz von 1 Mol. Ammoniak um 2—3 % erniedrigt wird, und zwar sind die Kurven grade Linien, d. h. die Wirkung des Ammoniaks bleibt bis in die höheren Konzentrationen des NH_3 hinein konstant 2—3 %. Es ist anzunehmen, dass die Beweglichkeit der $NH_4^{\cdot}$-Ionen ebenso stark beeinflusst wird; hier wirkt aber gleichzeitig die Zurückdrängung der Dissociation

durch den NH_3-Zusatz erniedrigend auf die Leitfähigkeit der Ammonsalze, so dass man keine gerade Linien, sondern gekrümmte Kurven zu bekommen erwarten musste. Der Einfluss der Dissociationsrückdrängung auf die Leitfähigkeit lässt sich annähernd berechnen. Es ergab sich, dass die nach Berücksichtigung derselben bleibende Leitfähigkeitserniedrigung wieder 2,5 % pro Mol Ammoniakzusatz ergab. Aehnliches ergab sich an einigen anderen Stoffen, von denen Tetramethylammoniumchlorid in Fig. 16 Aufnahme gefunden hat. Das Verhalten der Chlorhydrate der anorganischen Stickstoffbasen weicht vollkommen von dem der organischen Salze ab, und ist ähnlich dem des NH_4Cl. Dies ist offenbar im Wesentlichen so zu erklären, dass Ammoniak das Amin theilweise aus dem Salz verdrängt und nun sowohl freies Amin wie freies Ammoniak neben den Salzen beider vorhanden ist, wodurch die Dissociation sämmtlicher Stoffe beeinflusst wird. Aus den Messungen an den anorganischen Säuren ist noch Folgendes hervorzuheben.

Die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Anwesenheit des NH_3 ist nur sehr wenig von der Natur des beeinflussten Salzes abhängig. Es scheint jedoch, dass, wie zu erwarten war, diejenigen Ionen am meisten prozentual beeinflusst werden, die am wenigsten stark sind und die kleinste Beweglichkeit haben; Fig. 16 lässt die Reihenfolge Li, Na, K erkennen. Von der Konzentration des beeinflussten Salzes ist die Beeinflussung nahezu unabhängig, indem die Grössenordnung bei 0,1 und 0,2 normalen Lösungen gleich ist. Die Unabhängigkeit ist aber natürlich für NH_4Cl nicht vorhanden.

Zur „Ammoniumfrage“ in wässriger Lösung, d. h. zu der soeben erwähnten Frage, ob und inwieweit z. B. Ammoniak als NH_3 oder NH_4OH in wässriger Ammoniaklösung vorhanden ist, kann man auch durch Messungen der elektrischen anomalen Absorption eine Antwort finden, worauf G. Bredig hinweist.[1] Drude hatte gefunden, dass die anomale Dispersion hauptsächlich an hydroxylhaltigen Stoffen beobachtet wird. Wasser jedoch absorbirt nicht. Löst man in demselben Ammoniak, so wird anomale Absorption auftreten, wenn NH_4OH-Moleküle entstehen. P. Drude hat auf Ersuchen Bredigs die Absorption von Pyridin und Betaïn untersucht. Ein Gemisch aus gleichen Volumina Pyridin und Wasser zeigte den Absorptionsindex $\varkappa = 0{,}036$, während er nach der Leitfähigkeit des Gemisches nur 0,005 betragen müsste. Pyridin allein hat 0,018, Wasser allein fast Null. Daraus erfolgt die Wahrscheinlichkeit des Hydrates

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 767—768.

C_6H_5NHOH. Eine Betaïn-Wassermischung (66 % Betaïn) hat den Absorptionsindex 0,182, der Leitfähigkeit nach müsste er nur 0,0011 sein. Also ist die Hydratformel $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_3 \cdot OH}{COOH}$ wahrscheinlicher, als die Anhydridformel $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_3}{CO}>O$. Wie beim weissen, wasserfreien Kupfersulfat sich durch Befeuchtung mit Wasser die Farbe ändert, so ändert sich hier die „elektrische Farbe"; hier wie dort lässt sich die Farbenänderung durch Hydratation erklären.

Salze und Doppelsalze. — Eine neue Bestimmungsmethode der hydrolytischen Dissociation, die auf der Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln beruht, wird von R. C. Farmer[1] beschrieben. Die Methode der Leitfähigkeitsmessungen ist oft zu ungenau, die Verseifungs- und Inversionsmethoden versagen, wenn Base oder Säure in Wasser schwer löslich ist. Verf. schüttelt die wässrige Lösung des auf seine Hydrolyse zu untersuchenden Salzes mit einem Lösungsmittel, in welchem nur eines der Dissociationsprodukte, Base oder Säure, löslich ist. Kennt man den Vertheilungskoefficienten des Spaltungsproduktes im reinen Zustande, so kann man aus der Vertheilung den Grad der Hydrolyse berechnen. Verf. probirte seine Methode an dem Baryumsalz des Hydroazooxybenzols, dessen Vertheilungskoefficient zwischen Wasser und Benzol 539 ist. x ist der Betrag der Hydrolyse.

Verdünnung v . .	32	50	64	80	100
Hydrolyse in % .	0,91	1,08	1,23	1,32	1,56
$\frac{x^2}{(1-x)v}$ = konst. = .	25	23	24	22	$26 \cdot 10^{-7}$

Daraus berechnet sich die Dissociationskonstante der Säure zu $4{,}9 \cdot 10^{-9}$.

Versuche über die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur machte T. Madson.[2] Er bestimmte die Neutralisationskonstante und die Hydrolyse von KCN und den Na-Salzen von Dextrose, Laevulose und Saccharose bei verschiedenen Temperaturen. Daraus wurden nach der van't Hoff'schen Formel die Neutralisationswärmen von

KCN zu 3424,
Na-Saccharose zu . . . 3302,

1) Proc. Chem. Soc. **17**. 129; Journ. Chem. Soc. **79**. 863—870.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 390—404.

Na-Dextrose zu 5342,
Na-Laevulose zu . . . 6871

berechnet. Obgleich das HCN eine stärkere Säure ist als die Zuckerarten, ist die Neutralisationswärme der Na-Salze der letzteren höher als die des KCN. Ferner geht aus den Messungen hervor, dass der Dissociationsgrad der Blausäure mit der Temperatur stark ansteigt, etwa $^1/_5$ so stark wie der des Wassers.

F. W. Küster[1] hat mit seinen Schülern die Hydrolyse der Alkalisulfide und -Polysulfide gemessen und gefunden, dass, während Lösungen von einem Schwefelgehalt gemäss der Formel Na_2S zu über 90% hydrolysirt sind, die Lösungen mit mehr Schwefel erheblich weniger durch das Wasser zerlegt werden, so dass eine Lösung von der Zusammensetzung Na_2S_4 nur wenige Prozent OH'-Ionen enthält; die dazwischen liegenden Lösungen verhalten sich völlig wie Mischungen von Na_2S und Na_2S_4. Die komplexen Polysulfidionen sind demnach viel stärker als das einfache Sulfidion. Die Lösungsgeschwindigkeit von Schwefel in Alkalilauge fand sich merkwürdigerweise kleiner in noch schwefelfreier Lauge als in solcher, die bereits Schwefel enthält. Der Auffassung der Polysulfide als Thioschwefelsäuren steht im Wege, dass dieselben gemäss der Hydrolyse schwächer als die Oxysäuren sind, während das Gegentheil zu erwarten wäre.

In einer Diskussion machte R. Abegg[2] darauf aufmerksam, dass gewisse Farbenerscheinungen darauf hindeuten, dass eine Lösung als eine theilweise Verbindung von Gelöstem und Lösungsmittel aufzufassen ist. Jod, welches in den verschiedensten Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht J_2 hat, hat nicht die gleiche Lichtabsorption. Durch Hinzufügungen dritter hydratisirter Stoffe wird die aktive Masse des Lösungsmittels verkleinert, d. h. es müssen auch Nichtelektrolyte ihre Löslichkeit gegenseitig beeinflussen.

Auch Hantzsch[3] giebt einige Versuche an, die das Vorhandensein von Hydraten in der Lösung von Elektrolyten wahrscheinlich machen. Eine grössere Zahl verschiedenster Körper, wie Kohlendioxyd, Brom, Jod, Ammoniak und die Amine zeigen einen von der Temperatur sehr stark abhängigen Vertheilungskoefficienten zwischen zwei Lösungsmitteln, wenn eines derselben Wasser oder vom Typus des Wassers ist. Bei steigender Temperatur geht stets die Wasserlöslichkeit zurück. Diese Beobachtung würde sich durch

1) Verh. d. deutsch. Naturforscher u. Aerzte, Hamburg 1901.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 677.
3) Verh. d. deutsch. Naturforscher u. Aerzte, Hamburg 1901.

die Annahme erklären lassen, dass im Wasser (und seinen Homologen) die Stoffe bei tiefer Temperatur stark hydratisirt sind und erst bei höherer Temperatur in anhydrische Molekeln übergehen, für welch letztere allein das direkte Vertheilungsgleichgewicht sich herstellt. Im gleichen Sinne einer starken Hydratation sprechen Versuche mit Dimethylammoniumchlorid, das sich in Wasser 7,75 mal so stark löst als in Chloroform. Trotzdem das Löslichkeits- und Vertheilungsverhältniss gleich sein sollte, wenn der Molekularzustand derselbe ist, so geht auch aus konzentrirtester wässriger Lösung keine merkliche Menge in Chloroform über. Da der Stoff im Chloroform z. Th. als einfache Moleküle, z. Th. als Doppelmoleküle existirt, so muss in Wasser der Molekularzustand ein anderer sein. Wahrscheinlich liegt Hydratation vor.

Die katalytische Wirkung von Neutralsalzen auf einige chemische Reaktionen wie Verseifung des Aethylacetats, Zuckerinversion und insbesondere die Birotation der d-Glucose erklärt K. Arndt in einer Arbeit Ueber Neutralsalze[1] durch eine zwar äusserst schwache, aber merkbare saure resp. alkalische Reaktion der meisten Salze. Salze mit starker Base und schwacher Säure wie K_2CO_3 wirken alkalisch, weil sie hydrolytisch gespalten sind, und die dadurch entstandene Säure schwächer dissociirt ist, also auch schwächer wirkt als die Base. Bei Salzen mit starken Säuren und schwachen Basen tritt das Gegentheil ein, z. B. Zinksulfat. Dies ist nun bei allen Salzen mehr oder weniger der Fall.

HCl und HNO_3 sind stärker dissociirt als KOH und $NaOH$, H_2SO_4 dagegen schwächer, es wird also $NaCl$, $NaNO_3$, KCl, KNO_3 sauer reagiren, K_2SO_4 und Na_2SO_4 alkalisch, was zwar nicht durch Indikatoren, aber durch obige katalysatorischen Wirkungen zu erkennen ist. Verf. nimmt die in der Litteratur vorhandenen Zahlen über die Wirkung der Neutralsalze durch und findet seine Auffassung qualitativ durchaus bestätigt. Es dürfte dies, wenn es sich auch quantitativ bewährt, als eine sehr glückliche Lösung der Frage nach der „Neutralsalzwirkung“ sein.

Ueber das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung hat A. Jaeger[2] eine Reihe interessanter Untersuchungen veröffentlicht. Das Fluor nimmt unter den Halogenen eine Ausnahmestellung ein, da es im Gegensatz zu den anderen keine Sauerstoffverbindungen bildet, saure Fluoride bildet, auch bei tiefen Tem-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28. 364—370.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27. 22—40; Dissert. Breslau 1901.

peraturen heftige Affinitätsäusserungen zeigt, mit Silber leichtlösliche, mit den Erdalkalimetallen schwerlösliche Verbindungen bildet; aber trotzdem ist seine Zugehörigkeit zu den Halogenen zweifellos, und zwar kann man ihrem sonstigen Verhalten nach die Reihenfolge J, Br, Cl, F aufstellen. Es ist nun interessant zu untersuchen, ob das obengenannte Ausnahmeverhalten des Fluors nicht ein scheinbares, sondern vielmehr durch obige Reihenfolge bedingtes ist. Zu dieser Frage liefert die vorliegende Arbeit einen Beitrag. — Verf. untersuchte die Löslichkeit der Schwermetalloxyde in Flusssäure. Quecksilberoxyd löst sich nicht vollständig zu HgF_2, sondern es bleibt zu 80% ungelöst, und zwar ist die Löslichkeit annähernd proportional der Flusssäurekonzentration. Zusatz von Kaliumfluorid erniedrigt die Löslichkeit. Verf. schliesst daraus, dass Mercurifluorid etwa zu 80% hydrolysirt ist und ein Kaliumdoppelsalz nicht gebildet wird. Die Berechnung nach dem Massenwirkungsgesetz deutet darauf hin, dass die Flusssäure nicht als HF, sondern als H_2F_2 in die Reaktion eingeht. — Die Löslichkeit des Kupferoxyds stimmt bei niederer HF-Konzentration nahe mit der Aequivalenz überein, um bei höherer HF-Konzentration kleiner zu werden. KF verringert auch hier die Löslichkeit, so dass Komplexbildung nicht vorhanden zu sein scheint. — Cadmiumfluorid löst sich in Flusssäure leichter als in reinem Wasser, es scheint also mit dem HF eine Komplexbildung stattzufinden. — Bleioxyd löst sich in Flusssäure nicht, Bleihydroxyd nur in verdünnter, nicht in konzentrirter Flusssäure. Es scheint, als ob das sich bildende Bleifluorid unlöslich ist und das übrige Oxyd vor weiterem Angriff schützt. Löslichkeitsbestimmung des mit Bleiacetat und Kaliumfluorid gefällten PbF_2 ergab, dass es sich in Bezug auf die Löslichkeit nicht in die Reihenfolge der Bleihalogenide einreiht, da es schwerer löslich ist als die anderen. Bleihydroxyd scheint mit den Bleihaloïden komplexe Verbindungen einzugehen. Es setzt sich mit den Alkalihalogeniden bis zu einem durch die Löslichkeit des betr. Bleihalogenids beschränkten Grade zu Alkalihydrat und Bleihalogenid um.

A. Werner und Chr. Herty[1] haben in einer Arbeit Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen IV Leitfähigkeiten von Metallammoniakverbindungen gemessen, um aus der Grössenordnung der Leitfähigkeit von Salzen, deren Ionenzahl zweifelhaft ist, auf dieselbe zu schliessen, als Analogon solche Stoffe benutzend, bei denen aus ihrem chemischen Verhalten mit einiger Wahr-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. 331—352.

scheinlichkeit auf die Anzahl ihrer Ionen geschlossen werden kann. Aehnliche Versuche sind schon früher von Werner und Miolati veröffentlicht worden. Die vorliegende Veröffentlichung beginnt mit einer scharfen Polemik gegen Petersen, der die Schlussweise des Verf. angegriffen hat.[1] Sodann wird eine grosse Anzahl Metallammoniakverbindungen in Bezug auf ihre Leitfähigkeit gemessen, um festzustellen, welchen Einfluss die Substitution von Aethylendiamin für Ammoniak auf die Leitfähigkeit ausübt. Verff. fanden, dass der Ersatz erniedrigend wirkt. Von einigen Stoffen wurde die Anzahl der Ionen bestimmt (en bedeutet das Aethylendiaminradikal).

Dichlordiäthylendiaminkobaltchlorid, sowohl das grüne wie das isomere violette, zerfällt in die Ionen $\left(Co{Cl_2 \atop en_2}\right)^{\cdot} + Cl'$, das entsprechende Nitrat in die Ionen $\left(Co{Cl_2 \atop en_2}\right)^{\cdot} + NO_3'$. Einige Platinaminchlorid- sowie Platindiäthylendiaminchloridverbindungen erwiesen sich als sehr schlechte Leiter. Nach Bestimmungen von Gefrierpunkterniedrigungen zerfällt das

Hexamminkobaltchlorid $Co(NH_3)_6Cl_3$ in 4, das

Nitritopentamminkobaltchlorid $\left(Co{NO_2 \atop (NH_3)_5}\right)Cl_2$ in 3, das

Nitritoaquotetramminkobaltchlorid $\left(Co{NO_2 \atop {H_2O \atop (NH_3)_4}}\right)Cl_2$ in 3 und das

Dinitritotetramminkobaltchlorid $\left(Co{(NO_2)_2 \atop (NH_3)_4}\right)Cl$ in 2 Ionen.

A. Werner und E. Humphrey theilen in einer Arbeit Ueber stereoisomere Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze[2] $\left(Co{<}{(NO_2)_2 \atop en_2}\right) - x$ (hierin bedeutet en das Aethylendiaminradikal, für x tritt das Säureradikal ein) die Leitfähigkeiten folgender Salze dieser Gruppe mit: Nitrit, Nitrat, Chlorid, Sulfat, die die Existenz zweier stereoisomerer Radikale $Co{<}{(NO_2)_2 \atop en_2}$ deutlich erkennen lassen.

Eine hochinteressante und für die Fruchtbarkeit der Anwendung physikalisch-chemischer Messmethoden bezeichnende Untersuchung ist von A. Werner und A. Gubser[3] geliefert worden, die eine alte Frage nach der Natur der Verschiedenheit der violetten und grünen Chromsalzlösungen in befriedigender Weise beantwortet. Das grau-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 22. 410 (1897); Jahrb. 4. 38.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34. 1719—1732.
3) Ib. 34. 1579—1604.

blaue und das grüne Chromchlorid, beide von der Formel $CrCl_3 + 6H_2O$ sind isomer. Ersteres hat gleich nach der Auflösung konstant bleibende Leitfähigkeit 175 bei 0° und 125 Mol./Liter, während die Leitfähigkeit des grünen Salzes zu Beginn etwa 50 (0° und 125 Mol./Liter) ist, jedoch nicht bleibt, sondern sich asymptotisch dem Werth 175 nähert. Das grüne Salz geht also in Lösung allmählich in das graue über, welch letzteres also bei 0° das stabilere ist. Die Leitfähigkeitsmessungen an dem grauen Salz weisen auf einen Zerfall in vier Ionen

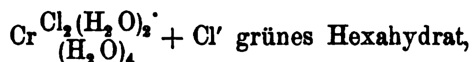


$$CrCl_3 = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl'$$

hin, womit Gefrierpunktsmessungen und die Fällbarkeit mit Silbersalz im Einklang stehen. Das grüne Salz dagegen lässt sich gleich nach der Lösung bei 0° nur zu $^1/_3$ mit Silber fällen, auch zeigen die Gefrierpunktsmessungen, dass nur zwei Ionen entstanden zu sein scheinen. Ein anderes Hydrat, das aus dem grünen Hexahydrat durch Abgabe von zwei Wasser entsteht, verhält sich in der Lösung nicht anders wie seine Muttersubstanz. Verff. machen die Verhältnisse durch folgende Formeln anschaulich:



$$Cr(H_2O)_6^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl' \text{ graues Hexahydrat,}$$



$$Cr^{Cl_2(H_2O)_2^{\cdot}}_{(H_2O)_4} + Cl' \text{ grünes Hexahydrat,}$$



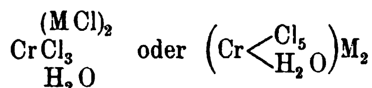
$$Cr^{Cl_2^{\cdot}}_{(H_2O)_4} + Cl' \text{ grünes Tetrahydrat.}$$

Sämmtliche Lösungen reagiren neutral, also Hydrolyse ist nicht vorhanden. Die Umwandlung des grünen instabilen Salzes in das graue stabilere erfolgt schneller bei höherer Temperatur, trotzdem nach sonstigen Anzeichen das grüne Salz bei wachsender Temperatur dem grauen gegenüber immer mehr an Stabilität zuzunehmen scheint.

Chrom, nach Goldschmidt hergestellt, löst sich in einer Lösung von trockener Chlorwasserstoffsäure in absolutem Alkohol mit rother Farbe, der entweichende Wasserstoff riecht nach Chloräthyl. Es entsteht $CrCl_3 3C_2H_5OH$, das sich in rothen Krystallen gewinnen lässt. In Wasser löst sich der Stoff mit rother Farbe, die schnell in grüne übergeht, ebenso in Alkohol, Chloroform und Aceton, doch ist da der Uebergang langsamer. J. Koppel (Alkoholhaltige Chromhalogenverbindungen)[1] hat den Uebergang durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Zunächst wurde die Leitfähigkeit der grünen Substanz in Alkohol bei den Verdünnungen 38,817 bis $128 \times 38,817$ Mol./Liter bei 0 und 24,5° bestimmt. Die Kurven ›Molekular-Leit-

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 28. 461—473.

vermögen — $\sqrt[3]{\text{Verdünnung in cm}^3/\text{Mol.}}$‹ weisen zwischen den linearen Verdünnungen 70 und 100 Wendepunkte auf, wodurch sie eine stufenweise Dissociation erkennen lassen. Einem Endwerthe für die Verdünnung ∞ scheinen die Werthe nicht zuzustreben. Die rothen Lösungen haben gleich nach der Auflösung eine viel kleinere Leitfähigkeit, die Kurven ›Zeit—Leitfähigkeit‹ lassen sich nach Null extrapoliren, so dass es scheint, als ob die rothe Verbindung ein Nichtelektrolyt ist, was übrigens auch aus der Konstitutionsformel, wie Werner sie annimmt, erfolgen würde. Letztere Kurven streben mit wachsender Zeit asymptotisch einem Maximum der Leitfähigkeit zu, welches der vorher an den grünen Lösungen ermittelten Leitfähigkeit gleich kommt. Einleiten von HCl macht die grüne Lösung wieder roth, die rothe Farbe bleibt dann. Temperaturerhöhung verursacht Rothfärbung, doch scheint dabei ein anderer Körper zu entstehen, denn die Leitfähigkeit geht nicht zurück, sondern wächst in demselben Maasse wie bei wässrigen Lösungen, nämlich um 2% pro Grad. Uebrigens zeigen sich ähnliche Farbreaktionen bei Hydraten von Chromdoppelsalzen. Die Salze $2(MCl)Cl_3CrH_2O$ sind roth, werden aber in wässriger Lösung schnell grün, in dem sich die Hydrate mit 4 oder $8H_2O$ bilden. Die Werner'sche Konstitutionsformel



$$\begin{matrix} (MCl)_2 \\ CrCl_3 \\ H_2O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left(Cr{<}^{Cl_5}_{H_2O}\right)M_2$$

deutet darauf hin, dass in ersteren kein Chloratom ionisirbar ist. — Bei analogen Versuchen mit Chrombromid wurde ebenfalls eine braunrothe Lösung erhalten, doch ergaben die Analysen mehr als drei Moleküle Krystallalkohol; wahrscheinlich blieb Mutterlauge eingeschlossen, die sich nicht ganz entfernen liess. — In wässrigen Säuren bildet sich durch Auflösung von Chrom Chromchlorür, in Alkohol Chromchlorid wahrscheinlich deswegen, weil das Chromchlorür in Alkohol unlöslich ist. Verf. neigt der übrigens gar nicht unwahrscheinlichen Annahme zu, dass im Allgemeinen Metalle bei der Auflösung diejenigen Oxydationsstufen schwerer bilden, welche eine in dem betr. Lösungsmittel schwerer lösliche Verbindung ergeben.

Das Studium der komplexen Verbindungen in wässriger Lösung ist in den letzten Jahren eifrig verfolgt worden und hat durch die Elektroaffinitätstheorie von Abegg und Bodländer[1] ein erhöhtes Interesse gewonnen. Es giebt eine Reihe von Methoden, das Vor-

1) Jahrb. 6. 7.

handensein komplexer Moleküle und Ionen in einer Lösung qualitativ zu bestimmen, so der Vergleich der Leitfähigkeit der Lösung eines komplexen Salzes mit der Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten,[1] Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen, der Löslichkeiten u. a. m.; so konnte das Vorhandensein von NH_3 enthaltenden komplexen Ionen durch Messung der Dampfspannung des Ammoniaks nachgewiesen werden.[2] Durch Ueberführungsmessungen konnte bestimmt werden, an welches Ion sich das komplexbildende Molekül anlagert, d. h. in welche Ionen das komplexe Salz in der Lösung zerfällt, z. B. dass das AgCN im KCN sich an das Anion lagert und Anionen der Form $Ag(CN)_2'$ bildet u. a. m. In vielen Fällen konnte aber nicht bestimmt werden, in welchem stöchiometrischen Verhältniss die Komponenten zu dem Komplex zusammengetreten sind, z. B. ob das Ammoniakchlorsilber die Formel $Ag(NH_3)_2Cl$, $Ag_2(NH_3)_3Cl_2$ oder $Ag_3(NH_4)_4Cl_3$ hat. Man half sich meistens mit der Annahme, dass das Molekül in der Lösung dieselbe Zusammensetzung hat wie in krystallisirtem Zustande. Ist diese Annahme jedoch nicht richtig, so geht daraus hervor, dass bei der Bildung fester, komplexer Verbindungen die Krystallstruktur von Bedeutung ist.

Wie Bodländer in seinen Untersuchungen von komplexen Verbindungen[3] zeigt, ergiebt die Vereinigung der Löslichkeitsbestimmung mit der Bestimmung der Menge derjenigen Ionen, die zur Herstellung einer in Bezug auf sie reversiblen Elektrode geeignet sind, nach der Nernst'schen Formel durch Potentialmessungen einen Weg, die genaue Zusammensetzung der Komplexsalze in der Lösung kennen zu lernen. In der Lösung des Chlorsilbers in Ammoniakwasser sind offenbar Moleküle eines Doppelsalzes $(AgCl)_m(NH_3)_n$. m und n sind ganze Zahlen, und sind zu bestimmen. Der elektrolytische Dissociationsgrad des Komplexes nach der Formel



$$(AgCl)_m(NH_3)_n \rightleftarrows Ag_m(NH_3)_n\text{-Ionen} + m\,Cl'$$

sei α, die Gesammtmenge des Komplexes D. Dann ist offenbar, wenn wir die Konzentration durch das mit eckigen Klammern versehene Symbol bezeichnen,

$$[Ag_m(NH_3)_n\text{-Ion}] = D\cdot\alpha \text{ und } [Cl'] = m\cdot D\cdot\alpha \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nun ist das Kation zerfallen:

1) Jahrb. 4. 33, 5. 80, 6. 80.

2) Jahrb. 7. 51.

3) Festschrift zur Feier des 70. Geburtstages von R. Dedekind. Vieweg u. Sohn 1901. S. 151—182.



$$Ag_m(NH_3)_n \rightleftarrows m Ag^{\cdot} + n NH_3$$

wofür die Massenwirkungsformel gilt:

$$[Ag_m(NH_3)_n] = [Ag^{\cdot}]^m \cdot [NH_3]^n \cdot k_1 = D \cdot \alpha \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Ist AgCl Bodenkörper, so gilt

$$[Ag^{\cdot}] \cdot [Cl'] = k_2 = [Ag^{\cdot}] \cdot m \cdot \alpha \cdot D \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

also $D \cdot \alpha = \frac{k_2{}^m}{(m \alpha D)^m} \cdot k_1 [NH_3]^n$.

Vereinigen wir die Konstanten m^m, k_1 und $k_2{}^m$ in eine K_1, so ist

$$(\alpha \cdot D)^{\frac{m+1}{n}} = K_1 (NH_3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Man kann experimentell bestimmen, welche Potenz von $D\alpha$ dem freien Ammoniak in der mit Chlorsilber gesättigten Lösung proportional ist, d. h. den Werth von $\frac{m+1}{n}$. Misst man nun die Potentialdifferenz von Silberionen in zwei Lösungen, die eine gleiche Menge Silber, aber verschiedene Mengen NH_3 enthalten, so ist die E. M. K., unter Vernachlässigung der E. M. K. an der Berührungsschicht der Flüssigkeiten,

$$E = 0{,}058 \log \frac{[Ag^{\cdot}]_1}{[Ag^{\cdot}]_2}.$$

Da die Menge des $(AgCl)_m(NH_3)_n$ in beiden dieselbe ist, werden auch in beiden gleich viel Komplexionen sein, und es ergiebt sich deshalb nach Gleichung 2:

$$[Ag_1{}^{\cdot}]^m : [Ag_2{}^{\cdot}]^m = [NH_3]_2{}^n : [NH_3]_1{}^n$$

$$E = \frac{0{,}058\, n}{m} \log \frac{[NH_3]_2}{[NH_3]_1},$$

woraus $\frac{n}{m}$ zu bestimmen ist. Ist aber die Konzentration des freien Ammoniaks in beiden Lösungen die gleiche, die der Komplexionen verschieden, so ergiebt sich:

$$[Ag_m(NH_3)_n{}^{\cdot}]_1 : [Ag_m(NH_3)_n{}^{\cdot}]_2 = [Ag_1{}^{\cdot}]^m : [Ag_2{}^{\cdot}]^m,$$

also $E = 0{,}058 \log \frac{[Ag^{\cdot}]_1}{[Ag^{\cdot}]_2} = \frac{0{,}058}{m} \log \frac{[Ag_m(NH_3)_n{}^{\cdot}]_1}{[Ag_m(NH_3)_n{}^{\cdot}]_2}$.

Daraus lässt sich unter Berücksichtigung von Gleichung 1 m berechnen. Es sind dies drei Werthe, die Beziehung von $m:n$ zu berechnen, deren zwei zur Ermittlung des Absolutwerthes von m und n, die dritte zur Kontrolle dienen kann. Eine weitere Kontrolle ist, dass n und m nicht zu grosse ganze Zahlen sein müssen.

Aus Löslichkeitsversuchen ergab sich nun, dass $m + 1 = n$ war, also $m + 1/n = 1$, wenn die Ammoniakkonzentration unter 1 normal bleibt. Das ist der Fall, wenn die Formel des Doppelsalzes $AgCl(NH_3)_2$, $(AgCl)_2(NH_3)_3$, $(AgCl)_3(NH_3)_4$ ist etc.

Messung der Kette ergab:

Konzentration des NH_3 normal	Konzentration des AgCl normal		E Volt	m
1	0,0379	0,00379	0,06007	1,03
1	0,0379	0,000379	0,1120	0,97
0,1	0,0014	0,00014	0,0434	0,75
0,1	0,00372	0,000372	0,0557	0,96
0,1	0,00372	0,0000372	0,1058	0,91
0,1	0,0095	0,00095	0,0569	0,98
0,1	0,0095	0,000095	0,1079	0,93
0,1	0,00095	0,000095	0,0515	0,89

Da eine Anzahl von Korrektionen unberücksichtigt geblieben ist, so ist der Werth $m = 1$ der wahrscheinliche. Das Komplexsalz hat also in Lösung die Formel $AgCl(NH_3)_2 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^{\cdot} + Cl'$. Konzentrationskette mit gleichem AgCl, aber verschiedenen NH_3-Gehalt ergaben:

Konzentration des Ag	Konzentration des NH_3		E Volt	$\frac{n}{m}$
0,0034	1	0,1	0,1213	2,00
0,025	2	1	0,0356	1,85
0,05	5	2	0,0493	1,81

Auch der Werth von $\frac{n}{m} = 2$ entspricht der Formel $AgCl(NH_3)_2$. Die analoge Formel $AgNO_3(NH_3)_2$ ergab sich auf gleiche Weise für eine Auflösung von Silbernitrat in Ammoniak, bis zu hohen Konzentrationen des letzteren.

Die meisten Silberammoniakverbindungen haben analoge Zusammensetzung auch in festem Zustande, z.B. $AgJ(NH_3)_2$, $AgClO_3(NH_3)_2$, $Ag_2SO_4(NH_3)_4$, $Ag_2CrO_4(NH_3)_4$, $Ag_4As_2O_5(NH_4)_8$, $AgNO_3(NH_3)_2$ und viele andere. Andere haben in festem Zustande andere Zusammensetzungen wie $(AgCl)_2(NH_3)_3$, $AgNO_3NH_3$, $AgNO_3(NH_3)_3$, $AgCNNH_3$ u.. a. m. Von diesen existiren nach den Versuchen Bodländers bei höheren NH_3-Konzentrationen auch die Moleküle mit $3NH_3$ auf 1 Ag in Lösung.

Aus den Potentialmessungen kann man die Gleichgewichtskonstante der Zerfallreaktion



$$Ag(NH_3)_2^{\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2NH_3$$

bestimmen und daraus ein Bild über die Festigkeit des Zusammenhaltes dieses Komplexions gewinnen. Es ergaben sich nach zwei Rechnungsweisen die Zahlen $k_1 = 7{,}9$ und $5{,}6 \times 10^{-8}$.

Gleiche Messungen wurden an einer Auflösung von CuOH in NH_3 gemacht. Die Formel lautet $Cu(NH_3)_2OH$. Die Konstante der Reaktion



$$Cu(NH_3)_2^{\cdot} = Cu^{\cdot} + 2NH_3 \text{ ist } k_1 = 1{,}84 \times 10^{-9}.$$

Cuprochlorid in Kaliumchlorid hat in verdünnten Chlorkaliumlösungen die Zusammensetzung



$$KCuCl_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + CuCl_2',$$

in konzentrirteren $K_2CuCl_3 \rightleftarrows 2K^{\cdot} + CuCl_3''$.

Die Festigkeit des $CuCl_2'$-Ions ergiebt sich aus den Gleichgewichtskonstanten. Es ist

$$k = \frac{[Cu]^{\cdot} \cdot [Cl']^2}{[CuCl_2]'} = 1{,}91 \times 10^{-5}.$$

Aus den Versuchen von Hellwig[1] über die Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlorkalien ergiebt sich die Konstante der Zersetzung des komplexen Iones $AgCl_2'$ zu

$$k = \frac{[Ag^{\cdot}] \cdot [Cl']^2}{[AgCl_2]'} = 9{,}8 \times 10^{-8},$$

also das Komplex des edleren Silbers ist 200 mal so haltbar als das des unedleren Kupfers. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Unter den komplexen Salzen nehmen die sog. Doppelsalze, d. h. solche Salze, die aus zwei salzartigen Körpern sich zusammenlagern, eine besondere Stellung ein. Auch das Studium dieser Verbindungen hat durch die Abegg-Bodländer'sche Theorie, nach welcher die Neigung zur Komplexbildung eine allerdings unbekannte Funktion der Elektroaffinität ist,[2] eine belebende Anregung gefunden.

Hierzu hat zunächst W. Kistiakowski eine umfangreiche Untersuchung (Zur Elektrochemie der Doppelsalze[3]) veröffentlicht. Zunächst bezweckte die Arbeit eine experimentelle Bestätigung der früher vom Verf.[4] ausgesprochenen und sicher richtigen Ansicht,

1) Jahrb. 7. 93.

2) Jahrb. 6. 10.

3) Journ. Russ. phys. Chem. Ges. 33. 480—496, 592—621; nach einem Referat von Zawidzki in der Zeitschr. f. Elektroch. 8. 72.

4) Zeitschr. f. physik. Chem. 6. 113 (1890).

dass komplexe Salze in wässrigen Lösungen nicht nur zusammengesetzte Anionen, sondern auch zusammengesetzte Kationen bilden können, z. B. nach den Gleichungen



$$M_2X_2 \rightleftarrows M^{\cdot} + MX_2',$$

oder



$$M_2X_2 \rightleftarrows M_2X^{\cdot} + X'.$$

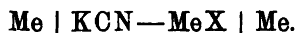
Zu diesem Zwecke wurden zunächst die Untersuchungen von Hellwig[1] über das Existenzgebiet der Doppelsalze $AgJ\,AgNO_3$ und $AgNO_3\,2AgJ$ bei 18° C. wiederholt und dabei gefunden, dass in $AgNO_3$-Lösungen bis zu 0,712 norm. als Bodenkörper das erste Doppelsalz, dagegen in konzentrirten $AgNO_3$-Lösungen (bis 6,5 norm. und drüber) das Salz $AgNO_3\,2AgJ$ auftritt. Darauf bestimmte der Verf. die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette



$$Ag \mid AgNO_3\,2AgJ + AgNO_3 \text{ konz.} \mid AgNO_3 \mid Ag$$

und fand, dass die beobachteten Potentialwerthe, welche je nach der Konzentration des $AgNO_3$ zwischen 1,6 bis 3,6 Millivolt lagen, mit den nach der Nernst'schen Formel berechneten Werthen innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Aus den Messungen geht hervor, dass ein Zusatz von AgJ zu $AgNO_3$-Lösungen die Ionenkonzentration des Ag erniedrigt, woraus sich auf das Vorhandensein der Ionen $Ag_3J^{\cdot\cdot}$ in der wässrigen Lösung schliessen lässt.

Weiter bestimmte der Verf. mit einem gewöhnlichen Voltmeter die elektromotorischen Kräfte der Ketten



$$Me \mid KCN—MeX \mid Me.$$

Nach der Theorie von Abegg und Bodländer sollten derartige elektromotorische Kräfte, welche als relatives Maass der freien Bildungsenergie der betreffenden Doppelsalze anzusehen sind, mit der Abnahme der Abscheidungsspannungen der Metalle wachsen, was in grossen Zügen durch den Versuch bestätigt wird, wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist:

Me	Zersetzungs-Potential	E. M. K.
Mg	2,37 (?)	ca. 0,0 (?)
Al	1,3 (?)	ca. 0,1 (?)
Zn	0,77	0,49; 0,49 (Hittorf)
Cd	0,42	0,59; 0,60 (Hittorf)
Fe	0,34	negativ unbeständ.
Ni	0,23	0,40
Pb	0,14	0,30
H	0,00	ca. 1,0 (?)

1) Jahrb. 7. 93.

Me	Zersetzungs-Potential	E. M. K.
Cu	—0,34	1,58; 1,56 (Hittorf); 1,45 (Ostw.)
Hg	—0,75	1,30
Ag	—0,79	1,34; 1,36 (Hittorf).

Im letzten Theile seiner Abhandlung wendet sich Verf. der experimentellen Bestimmung der Ueberführungszahlen komplexer Ionen zu, bespricht ausführlich einige unwesentliche Verbesserungen einer von ihm früher ausgearbeiteten Methode und theilt Resultate neuer Messungen an folgenden komplexen Salzen mit: $Ag_3Cr(C_2O_4)_3$, $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3CO(CN)_6$, aus welchen die Anwendbarkeit des Kohlrausch-Hittorf'schen Gesetzes auf komplexe Ionen gefolgert wird. Ausser diesen experimentellen Beiträgen enthält die Arbeit theoretische Betrachtungen über chemische und elektrochemische Theorie der Salzbildung, über die Bedeutung des Elektronenbegriffes für elektrochemische Vorgänge und dergl.

Wie wir im Vorjahre berichteten,[1] hat Gaus die Neigung zur Komplexbildung durch Anlagerung von Ammoniak mittels Messung des Ammoniakpartialdruckes über ammoniakhaltigen, wässrigen Metallsalzlösungen zu bestimmen gesucht und gefunden, dass diese Neigung gemäss der Abegg-Bodländer'schen Theorie mit der Elektroaffinität Hand in Hand geht. Dawson und Mac Crae[2] haben in einer Untersuchung: die Elektroaffinität der Metalle, Metallammoniakverbindungen in wässriger Lösung die Versuche von Gaus, ihre Interpretation, sowie überhaupt die Abegg-Bodländer'sche Theorie einer Kritik unterworfen. Sie haben die Vertheilung von Ammoniak zwischen Chloroform und wässrigen Lösungen von Cu-, Cd-, Zn- und Ni-Salzen bestimmt, woraus sich die Anzahl Mol NH_3 berechnen lässt, die von einem Mol Salz gebunden werden. Es ergeben sich stets Werthe zwischen 3 und 4, bei geringer NH_3-Konzentration näher an 3, bei höherer näher an 4 liegend. Aus den Versuchen von Gaus berechnen Verff., dass durch 1 Mol.

$CuSO_4$	$CdSO_4$	$ZnSO_4$
3,79	3,87	3,27 Mol. NH_3

gebunden werden. Hieraus und aus der grossen Analogie der zahlreichen von Werner untersuchten NH_3-Komplexe rechtfertigt sich der Schluss,

1) Jahrb. 7. 51.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**. 1; Proceed. Chem. Soc. **17**. 231. Transact. chem. Soc. April 1901.

dass alle diese Metalle komplexe Ionen von dem gleichen Typus $(NH_3)_{3-4}Me^{\cdot\cdot}$ bilden. Weiter schliessen die Verff. daraus, dass die Tendenz der NH_3-Bindung bei allen diesen Metallen gleich ist, dass also diese Tendenz, da doch die Metalle sehr verschiedene Elektroaffinität haben, nicht ein Maass der letzteren sein kann. Der verhältnissmässig kleine Werth bei $ZnSO_4$, der mit der Abegg-Bodländer'schen Theorie im Einklang steht, wird von Verff. als durch Versuchsfehler verursacht angesehen, was wegen der Zuverlässigkeit der von Gaus benutzten Methode nicht recht wahrscheinlich klingt. Ferner fanden sie in Uebereinstimmung mit Bodländer die Formel $(AgCl)_2\,(NH_3)_3$, während Gaus $(AgCl)_2(NH_3)_2$ fand (vgl. jedoch S. 147). Schliesslich haben Verff. die Vertheilung des NH_3 zwischen Chloroform und Wasser mit und ohne Zusatz von Alkalisalzen untersucht. Ist K der Vertheilungskoefficient bei reinem Wasser, K' derjenige nach Salzzusatz und n die Konzentration des Salzes, so ist bei NH_3-Konzentrationen unter 0,5 norm. der Werth $\frac{K-K'}{n}$ = konstant. Diese Konstanten nennen Verff. die Aequivalentbeeinflussung des Vertheilungskoefficienten. Wie bei der Arbeit von Gaus bereits hervorgehoben wurde,[1] wirken beide Ionen erhöhend auf den Dampfdruck des Ammoniaks, sie suchen das NH_3 aus der wässrigen Lösung auszutreiben. Dies zeigt sich bei den Alkalisalzen. Dieser rein physikalischen Wirkung tritt entgegen und übertrifft sie oft (z. B. bei den Schwermetallsalzen) die chemische Addition des NH_3 durch das Kation. Nur wenn die austreibende, rein physikalische Wirkung bei allen Salzen dieselbe ist, was nicht unbedingt nöthig ist, so können die Versuche von Verff. und Gaus ein quantitatives Bild von der Neigung zur Komplexbildung geben. Es findet sich unter dieser Annahme, dass die Tendenz zur NH_3-Addition am grössten ist bei Li, und über NH_4 und Na zu K abfällt, in Uebereinstimmung mit der Theorie von Abegg und Bodländer. Wie oben gesagt, ist unter 0,5 norm. NH_3 die Beeinflussung der Salzkonzentration proportional. Bei grösseren Konzentrationen des NH_3 treten Unregelmässigkeiten auf: $(K-K')/n$ fällt bei steigendem Salz- und konstantem NH_3-Gehalt, wächst bei konstantem Salz- und wachsendem NH_3-Gehalt. Nichtelektrolyte, wie Harnstoff und Rohrzucker, wirken so stark ein, dass das Dalton'sche Gesetz nicht mehr gilt. — Nachfolgende Zahlen mögen ein Bild von der Grössenordnung der gemessenen Einflüsse geben. Das verwendete Ammoniak war bei diesen Versuchen stets etwa 0,5 normal ($K = 26,28$).

1) Jahrb. 7. 51.

	Mole pro Liter	K'	$\frac{K-K'}{n}$
KCl	0,2	25,62	3,30
	0,4	24,97	3,28
	0,6	24,40	3,13
	0,8	23,71	3,21
	1,0	22,98	3,30
$^1/_2 K_2CO_3$ . . .	0,4	23,28	7,25
	0,6	21,94	7,23
	0,8	20,64	7,30
	1,0	19,28	7,00
CON_2H_4 . . .	0,6	25,43	1,40
	1,0	24,98	1,30
$C_{12}H_{22}O_{11}$ . .	0,4	25,29	2,47
	0,5	25,12	2,32

Eine sehr merkwürdige Beobachtung über die Leitfähigkeit einiger Doppelsalze, verglichen mit derjenigen der Mischung der Komponenten dieser Doppelsalze, hat C. F. Lindsay[1] veröffentlicht. Man sollte meinen, dass ein Elektrolyt, hergestellt durch Auflösung eines Doppelsalzes, genau dieselbe Leitfähigkeit habe, als wenn er durch Auflösen der beiden Konstituenten hergestellt ist. Das ist nach den Versuchen des Verf. nicht der Fall. Folgende Tabellen zeigen dies (Aequivalentleitfähigkeit, alte Einheiten).

v	Doppelsalz $KCdCl_3$	Mischung $KCl + CdCl_2$	Differenz
2	117,8	119,4	1,6
4	146,3	148,1	1,8
8	172,4	174,9	2,5
20	208,4	209,3	0,9
v	$K_2Ni(SO_4)_2$	$K_2SO_4 + NiSO_4$	
6	213,68	216,31	2,63
12	244,38	246,61	2,23
24	273,31	276,02	2,71
60	314,13	314,35	0,22
v	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$	$(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4$	
2	159,7	164,6	4,9
4	197,7	202,4	4,7
8	231,5	237,1	5,5
20	273,9	277,9	4,0

1) Amer. chem. Journ. **25**. 62—69.

Die Unterschiede werden mit wachsender Verdünnung kleiner (wahrscheinlich auch bei Magnesiumammoniumsulfat, wenn man die Verdünnung weitertreibt). Um sicher zu gehen, beschritt Verf. noch einen andern Weg. Er bestimmte die Leitfähigkeit der Mischung, verdampfte zur Trockne, löste dann wieder auf und bestimmte die Leitfähigkeit wieder. $K_2SO_4 + NiSO_4$ wurde benutzt:

$v = 24$	μ_v	der Mischung vor dem Eindampfen . .	276,02
	„	„ „ nach „ „ . .	274,59
	„	des Doppelsalzes	273,31
$v = 12$	„	der Mischung vor dem Eindampfen . .	246,61 .
	„	„ „ nach „ „ . .	245,14
	„	des Doppelsalzes	244,38.

In der eingedampften Mischung konnte man mit blossem Auge erkennen, dass Doppelsalz neben den Einzelsalzen vorhanden war. Die Resultate sind so verblüffend, dass eine genaue Verfolgung der Sache sehr wünschenswerth wäre, vor allem, ob die Leitfähigkeit der Mischung sich mit der Zeit ändert und der Leitfähigkeit des Doppelsalzes gleich wird.

Diese von Lindsay beobachtete Erscheinung wurde von H. C. Jones und B. P. Caldwell (Beitrag zum Studium wässriger Lösung von Doppelsalzen)[1] bestätigt. Sie fanden für die Leitfähigkeit bei der Verdünnung v:

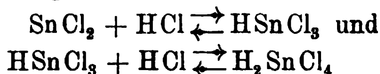
v	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$	$(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4$	Unterschied
5,09	212,7	216,8	4,1
10,18	243,9	248,3	4,4
25,46	284,8	289,1	4,3.

Sie wiederholten den Versuch mehrere Male und erhielten immer wieder ähnliche Werthe für den Unterschied. Aehnlich, wenn auch nicht so ausgeprägt, verhielt sich $(NH_4)_2Cd(SO_4)_2$. — Verff. haben eine grosse Anzahl Leitfähigkeiten zusammengestellt, grösstentheils neu gemessen, um die Leitfähigkeit der Doppelsalze mit der Summe der Leitfähigkeiten ihrer Konponenten zu vergleichen. Da die Zurückdrängung der Dissociation der beiden zu mischenden Salze von der Summe nicht in Abzug gebracht ist, so ergeben sich grosse Differenzen, die im Allgemeinen allerdings zu gross sind, als dass sie sich durch die Dissociationszurückdrängung erklären liessen, wie das schon häufig von anderen Forschern gefunden worden ist. Im Allgemeinen ergiebt sich, dass die Differenz mit wachsender Verdünnung mehr und mehr schwindet. Es sind gemessen bei 25° die Leitfähigkeiten von: CdJ_2, KJ, K_2CdJ_4, $SrCdJ_4$, SrJ_2, $Hg(CN)_2$, KCN,

1) Am. chem. Journ. 25. 349—390.

$K_2Hg(CN)_4$, $Pr(NO_3)_3$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2Pr(NO_3)_5$, $Nd(NO_3)_3$, $(NH_4)_2Nd(NO_3)_5$, $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$, $CuSO_4$, $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$, $FeSO_4$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $CdSO_4$, $(NH_4)_2Cd(SO_4)_2$, $NiSO_4$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$, K_2SO_4, $K_2Ni(SO_4)_2$. Kryoskopische Messungen ergaben ähnliche Resultate, wie die Leitfähigkeitsmessungen. Ueberführungsversuche an den Doppelsalzen werden angekündigt. Da die Verff. zwar angeben, dass sie ihr Widerstandsgefäss mit $^1/_{50}$ n. KCl-Lösung geaicht haben, nicht aber, wie gross sie die Leitfähigkeit dieser Lösung angenommen haben, kann eine Wiedergabe auch der hier zum ersten Male bestimmten Leitfähigkeiten unterbleiben. Da sie für die molekulare Leitfähigkeit die Bezeichnung μ brauchen, ist wahrscheinlich, dass die Angaben auf Quecksilbereinheiten bezogen sind.

S. W. Young hat eine Reihe von Untersuchungen über Zinnsalzlösungen unternommen, mit denen er einige Anomalien dem Massenwirkungsgesetz gegenüber bei Reduktionsreaktionen mit Zinnchlorid etc. aufzuklären hofft. Als Beispiel sei die von Noyes gefundene, unaufgeklärte Erscheinung erwähnt, dass die Reduktion des Ferrichlorids mit reinem Zinnchlorür eine Reaktion anderer Ordnung ist, als wenn dem Zinnchlorür Salzsäure zugemischt wird. In der ersten Arbeit bestimmt Young die elektrische Leitfähigkeit von Zinnchlorür mit und ohne Zusatz von Salzsäure, Chlorkalium und Jodkalium.[1] Verf. nahm Salzsäure verschiedener Normalität, mischte zu jeder verschiedene Mengen Zinnchlorür und bestimmte jedesmal die Leitfähigkeit. Bei verdünnten Salzsäurelösungen erhöht der Zusatz die Leitfähigkeit, bei einer bestimmten HCl-Normalität wird die Leitfähigkeit nicht geändert, bei grossen HCl-Konzentrationen dagegen wird durch den Zusatz die Leitfähigkeit verkleinert. Je grösser der $SnCl_2$-Zusatz ist, desto geringer wird die Aenderung. Trägt man die Normalität der Salzsäure als Abscisse, die prozentuale Aenderung der Leitfähigkeit durch 1 Aequivalent $SnCl_2$ als Ordinate auf, so erhält man die Fig. 17 (die Kurven gelten für 0 und 25°). Man sieht, dass die Schwächung der Leitfähigkeit in 2-normaler Lösung von HCl ein Maximum, bei 2—4 n. ein Minimum hat, dann wieder wächst. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass in der Lösung je nach der Verdünnung zwei komplexe Salze entstehn; Verf. nimmt die Komplexe



$$SnCl_2 + HCl \rightleftarrows HSnCl_3 \text{ und}$$
$$HSnCl_3 + HCl \rightleftarrows H_2SnCl_4$$

an, die sich bei den Leitfähigkeitsmessungen in verschiedenen Konzentrationen der HCl jede für sich bemerkbar machen, d. h. ihre Disso-

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 21—36.

ciationskonstante ist erheblich verschieden. — In ähnlicher Weise wurde die Leitfähigkeitsänderung von KCl und KJ durch den Zinnsalzzusatz bestimmt. Bei Kaliumchlorid ist die Neigung zur Komplex bildung erheblich grösser als bei HCl, am grössten aber, wie zu erwarten war, bei KJ.

P. Klason (Beiträge zur Kenntniss der Molybdansäure[1]), schliesst aus Molekulargewichtsbestimmungen und der Leitfähigkeit

%-Aenderung durch Zusatz von 1 Mol. $SnCl_2$.

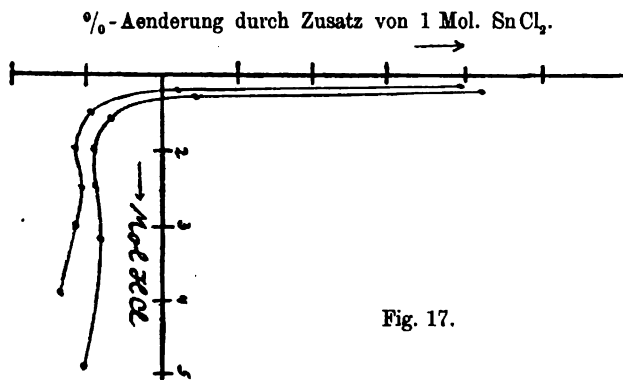


Fig. 17.

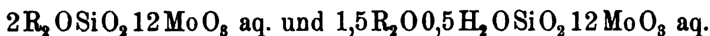
des Ammoniummolybdats unter der Voraussetzung, dass dessen Ionen $NH_4^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ und MoO_4'' seien, dass es ein Doppelsalz zwischen Tri- und Diammoniummolybdat sei



$$(NH_4)_3H_3Mo_3O_{12} + (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}.$$

Das Molekulargewicht ist 541, während die Formel von Delafontaine $6NH_3 \cdot 7MoO_3 7H_2O$ 1236 geben würde. In verdünnten Lösungen zerfällt das Doppelsalz vollkommen in seine Komponenten.

Einige physikalisch-chemische Messungen über Silikomolybdate sind von W. Asch[2] veröffentlicht worden. Verf. stellte einen Körper $2Na_2OSiO_2 12MoO_3 21H_2O$ dar und erhielt durch Behandlung mit Salzen die analogen Körper mit anderen Alkalien oder Erdalkalien. Eingehende Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen der Salze, sowie Dialyse, Dichte und Molekulargewicht lassen den Schluss zu, dass die Reihen



$$2R_2OSiO_2 12MoO_3 \text{ aq. und } 1{,}5R_2O 0{,}5H_2OSiO_2 12MoO_3 \text{ aq.}$$

normale bezw. saure Salze einer komplexen vierbasischen Säure sind.

H. M. Dawson findet in einer Arbeit über die Natur der Polyjodide und ihre Dissociation in wässriger Lösung[3] Bestätigung von früheren Arbeiten (Jakowski, Noyes), dass Kalium-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**. 153—158.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**. 273—314.
3) Proc. Chem. Soc. **16**. 215—216; Journ. Chem. Soc. **77**. 238—247 (1901).

trijodid ein normales Salz ist, welches in die Ionen $K^{\cdot} + J_3'$ in gleichem Maasse dissociirt ist, wie andere binäre Salze. Es ergiebt sich das aus Vertheilungsversuchen von Jod zwischen Schwefelkohlenstoff- und Jodkaliumlösung und aus der Dissociationsisotherme, die einfach ist. Ebenso ist die Trijodsäure ganz ähnlich der Jodwasserstoffsäure, wie diese eine starke Säure, nur dass das Trijodion etwas langsamer wandert, als das Jodion. Temperaturerhöhung steigert die Abspaltung des J_2 vom J_3'-Ion, z. B. beim Uebergang von 13,5 auf 25° um etwa 25%.

Leitfähigkeitsmessungen.

Temperatur und Leitfähigkeit. — Zu den für die Elektrolyse fundamentalen Grössen gehören die Temperaturkoefficienten der Ionenreibung im Wasser. F. Kohlrausch[1] hat nun bei der Verarbeitung der von Déguisne ausgeführten sorgfältigen Messungen[2] über „die Temperaturkoefficienten des Leitvermögens sehr verdünnter wässriger Lösungen" zwischen diesen Grössen interessante gegenseitige Beziehungen entdeckt (Ueber den Temperatureinfluss auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen im Wasser).

1. Aufstellung der ersten und zweiten Temperaturkoefficienten unendlich verdünnter wässriger Lösungen. — Déguisne hat in dem Ausdrucke

$$\varkappa_t = \varkappa_{18}[1 + \alpha(t - 18) + \beta(t + 18)^2],$$

welcher das Leitvermögen $\varkappa_t$ bei der Temperatur t sehr nahe wiedergiebt, für Lösungen von 0,0001, 0,001, 0,01 und meistens noch von 0,05 g-Aeq./Liter mittels Beobachtungen bei 2, 10, 18, 26 und 34° die Koefficienten α und β bestimmt. Hieraus leitet Verf. zunächst Grenzwerthe für unendliche Verdünnung ab, wobei die Leitfähigkeit des von Déguisne benutzten Wassers in Abrechnung gebracht wird. Es ergaben sich folgende nach der Grösse von α geordnete Grenzwerthe für unendliche Verdünnung (Tab. 1, S. 157); die Fluoride von Kalium und Natrium, sowie Strontiumsulfat, Natriumacetat und Bleinitrat sind nach eigener gelegentlicher Beobachtung des Verf. hinzufügt. Die berechneten Werthe von β ergeben sich folgendermaassen.

2. β als Funktion von α. — Aus den geordneten Zahlen tritt eine merkwürdige Beziehung hervor: mit wachsendem α steigt auch der absolute Werth von β, bei den Säuren negativ beginnend, stetig

1) Ber. d. Königl. preuss. Akad. d. Wissensch. z. Berlin **42**, 1026—1033.

2) Dissert. Strassburg 1895.

Tabelle 1.

	α	β beob.	β ber.
HNO_3	0.0163	— 0,000016	— 018
HCl	164	— 015	— 017
H_2SO_4	165	— 016	— 016
H_3PO_4	169	— 001	— 008
KOH	190	+ 032	+ 026
KNO_3	210	+ 062	+ 058
KJ	212	058	062
$AgNO_3$	216	067	068
KCl	217	067	070
NH_4Cl	219	068	073
$NaNO_3$	220	075	075
BaN_2O_6	220	075	075
(KF)	222	079	078
K_2SO_4	222	077	078
(PbN_2O_6)	224	078	081
$BaCl_2$	225	083	083
$NaCl$	226	084	084
$(SrSO_4)$	228	084	088
Na_2SO_4	233	097	096
$MgSO_4$	238	095	104
$NaHC_4H_4O_4$	241	109	109
(NaF)	242	102	111
$(NaC_2H_3O_2)$	242	110	111
$NaC_5H_9O_2$	243	111	112
Na_2CO_3	0,0262	+ 0,000151	143

und merklich gleichmässig an. Innerhalb der Versuchsfehler (vgl. die Spalte „β berechnet") lässt sich die Abhängigkeit ausdrücken als

$$\beta = 0{,}0163\ (\alpha - 0{,}0174) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Aus der Formel würde sich ergeben, dass einem Elektrolyt, der (bei 18°) den Temperaturkoefficienten 0,0174 besitzt, ein gleichmässiges Wachsthum seines Leitvermögens zukommen muss; 0,0174 = 1/57,5 würde den normalen auf das Leitvermögen bei 18° bezogenen Koefficienten darstellen. Es wird also der Temperatureinfluss auf das Leitvermögen dissociirter Elektrolyte, der zunächst mit je zwei Konstanten α und β auftrat, in Wirklichkeit durch eine einzige bestimmt.

In der Formel 1 sind nun die beiden auftretenden Konstanten 0,0163 und 0,0174 nicht sehr verschieden; man erzielt eine genäherte Uebereinstimmung (freilich mit einem $1\,^1/_2$ mal so grossen mittleren Fehler), wenn man statt

$$\beta = 0{,}0163\ (\alpha - 0{,}0174)$$

schreibt $$\beta = 0{,}0177\ (\alpha - 0{,}0177).$$

Wären die Konstanten gleich, so würden die Temperaturkurven aller Leitvermögen verdünnter Lösungen, über 0° hinaus rückwärts verlängert, bei — 39° auf der Abscissenaxe konvergiren; alle Leitvermögen würden bei — 39° aufhören. Die Formel 1 selbst liefert, auf die wirklich vorkommenden Temperaturkoefficienten angewandt, das Leitvermögen Null bei Temperaturen, die hiervon um weniger als $\pm 2°$ abweichen. Unter Berücksichtigung dessen, dass die beobachteten Zahlen wegen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler nur angenähert richtig sein können, erscheint die Annahme, dass die Kurven nach einem bestimmten Punkte auf der Nullaxe rückwärts konvergiren, nicht unmöglich, und es wird, um ihre Richtigkeit zu prüfen, angezeigt sein, das Leitvermögen in überkälteten Lösungen möglichst weit unter 0° zu verfolgen.

Die Ursache einer solchen kritischen Temperatur für das Leitvermögen aller verdünnten wässrigen Lösungen wäre zweifellos im Lösungsmittel zu suchen. Darauf deutet auch der Umstand hin, dass die Temperaturkoefficienten der verschiedenen Salze nicht sehr verschieden unter sich und von dem Temperaturkoefficienten der mechanischen Reibung des Wassers sind. Das Aufhören der Ionenbeweglichkeit bei einer niederen Temperatur kann daher bedeuten, dass die innere Beweglichkeit des Wassers selbst bei dieser Temperatur aufhört, die dann eine von der Krystallisation unabhängig bestehende untere Grenze seines flüssigen Zustandes darstellen würde. Die über die Reibungskonstante η des Wassers vorliegenden Beobachtungen lassen sich in der That durch den Ausdruck $\eta = 2{,}989\ (t + 38{,}5)^{-1{,}40}$ C. G. S. befriedigend darstellen.

Unvollkommen dissociirte Lösungen. Die genauere Anwendbarkeit der zwischen α und β aufgestellten Beziehung beschränkt sich auf Lösungen von ziemlich vollkommener Dissociation. Eine Annäherung aber zeigen auch unvollkommen dissociirte Lösungen. Die folgenden Beispiele beziehen sich, wo nichts anderes bemerkt ist, auf fünfprozentige Lösungen.

Bemerkenswerth ist die Annäherung bei den ungewöhnlich kleinen, bezw. grossen Werthen zu $KHSO_4$ und der starken, der Formel $H_2SO_4 + H_2O$ entsprechenden Schwefelsäure, sowie besonders auch beim Wasser (Beobachtungen von Kohlrausch bei 18° und an Wasser der Leitfähigkeit 10^{-6} Ohm^{-1} cm^{-1}). Auch mit ihrem Uebergange von negativen zu positiven Werthen von β bietet die Schwefelsäure ein charakteristisches Beispiel. (Tabelle 2 folg. Seite).

3. Die Temperaturkoefficienten der einzelnen Ionenbeweglichkeiten im Wasser. — Um von den ganzen Elektrolyten zu den Ionen zu gelangen, müsste man ausser den Ionenbeweglichkeiten bei einer Temperatur noch für einen Elektrolyten wenigstens

Tabelle 2.

	α	β beob.	β ber.
$KHSO_4$ 5 %. .	0,0095	— 0,000119	— 129
HNO_3 6,2 . .	149	— 030	— 042
H_2SO_4 5 . .	125	— 052	— 080
15 . .	139	— 042	— 057
25 . .	156	— 030	— 030
50 . .	191	+ 019	+ 028
84,5 . .	345	+ 297	+ 280
NaOH 2,6 . .	194	+ 006	+ 032
NH_4Cl 5 . .	195	+ 044	+ 033
KCl	197	047	037
$BaCl_2$	209	058	056
NaCl	212	066	061
BaN_2O_6	229	070	089
Na_2SO_4	234	045	097
„Wasser" . . .	254	+ 130	+ 130

den Temperaturkoefficienten der Ueberführungszahl eines Elektrolyten kennen. Die vorliegenden Messungen sind aber für diese Berechnungen nicht genau genug. Verf. nimmt die wahrscheinliche Annahme zu Hülfe, dass der zweite Temperaturkoefficient β der Ionen der für die ganzen Elektrolyte nachgewiesenen, durch die obige Formel dargestellten Beziehung zum ersten folgt.

Tabelle 3 enthält ausser den zur Ableitung benutzten Ionenbeweglichkeiten l_{18} bei 18° die hier zum ersten Male aufgestellten Koefficienten α und β der quadratischen Temperaturformel zu den einzelnen Ionen nach ihrer Grösse angeordnet.

Tabelle 3.

Die einzelnen Ionen.

	l_{18}	α	β
H	318	0,0154	— 0,000033
OH	174	179	+ 008
*NO_3	61,8	203	+ 047
J	66,4	206	052
ClO_3	57	207	054
*Cl	65,4	215	067
Rb	67,9	217	069

	l_{18}	α	β
*K	64,7	220	075
NH_4	63,7	223	079
$^1/_2 SO_4$	69	226	084
Ag	54,7	231	093
$^1/_2$ Sr.	53	231	093
F	45,5	232	094
*JO_3	33,9	233	096
$C_2H_3O_2$. . . .	34	236	101
$^1/_2$ Ba . . .	57	239	106
$^1/_2$ Cu	49	240	107
$^1/_2$ Pb	61,5	244	114
*Na	43,5	245	116
*$^1/_2$ Mg	46,0	255	132
$^1/_2$ Zn	46	256	133
*Li	33,4	261	142
$^1/_2 CO_3$	70	269	155

Die Werthe für l_{18} der mit * bezeichneten Ionen sind ziemlich sicher, die der anderen weniger. Pb ist aus dem Nitrat gewonnen und vielleicht zu gross, weil Hydrolyse vorhanden gewesen sein kann.

4. Prüfung von Tabelle 3 an der Erfahrung. — Dieselbe geschah dadurch, dass aus den in Tabelle 3 enthaltenen α- und β-Werthen dieselben für die Elektrolyte rückwärts berechnet wurden (Mittelwerthnahme) und diese mit den durch den Versuch bekannten Werthen verglichen wurden.

Tabelle 4 S. 161 giebt die aus Versuchen bekannten ersten und zweiten Temperaturkoefficienten des Leitvermögens verdünnter Elektrolyte und daneben die Differenzen Δ, welche zu den letzten Dezimalen hinzugefügt werden müssen, um die Koefficienten zu erhalten, die sich aus Tabelle 3 berechnen. Die Uebereinstimmung ist überraschend gut; grössere Differenzen betreffen nur Körper, die nach Beobachtungsmaterial oder Dissociationszustand verdächtig sind.

Eine weitere, an den Ueberführungszahlen vorgenommene Prüfung gab naturgemäss grössere Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung, doch liegen dieselben innerhalb der Beobachtungsfehler, die bekanntlich bei den Ueberführungsmessungen sehr gross sind.

5. Grössenbeziehung zwischen den Beweglichkeiten der Ionen und ihren Temperaturkoefficienten. — In Tabelle 3 waren die Ionen nach steigendem α geordnet. Im grossen und ganzen ordnen sie sich dadurch von selbst nach abnehmenden Beweglichkeiten, freilich, auch ausser den nicht sicheren CO_3 und Pb mit groben Abweichungen, welche besonders die negativen Ionen betreffen.

Beachtenswerth ist hierbei die ausgezeichnete Gesetzmässigkeit der Ordnung bei allen einwerthigen positiven Ionen H, Rb, K, NH_4,

Tabelle 4.
Temperaturkoefficienten der Elektrolyte.

	α_{18}[1]	Δ	β	Δ
RbCl[2]	0,0216			
KCl	218	0	+ 0,000067	+ 4
NaCl.	227	0	+ 084	+ 2
LiCl	232	— 1		
NH_4Cl	219	0	+ 068	+ 5
$BaCl_2$	227	— 1	+ 083	+ 3
$MgCl_2$	232	— 1		
$ZnCl_2$	234	— 3		
HCl	165	0	— 015	— 1
KJ	213		+ 058	+ 5
KNO_3	211	— 1	+ 062	— 1
$NaNO_3$	220	0	+ 077	— 2
$LiNO_3$	224	0		
$AgNO_3$	216	0	+ 067	+ 1
BaN_2O_6.	221	— 1	+ 076	— 1
PbN_2O_6.	224		+ 078	+ 2
HNO_3	163	— 1	— 016	— 4
$KClO_3$	214			
KJO_3.	224	0		
$NaJO_3$	240	0		
$LiJO_3$	247	0		
KF	222	+ 3	+ 079	+ 4
NaF	242	— 4	+ 102	+ 3
$KC_2H_3O_2$	224	+ 1		
$NaC_2H_3O_2$	242	— 1	+ 110	— 1
K_2SO_4	223	0	+ 077	+ 3
Na_2SO_4	0,0234	— 1	+ 097	— 1

1) Diese mit α_{18} überschriebenen Zahlen unterscheiden sich theilweise um kleine Beträge von den α der Tabelle 1. Es sind nämlich zur Berechnung der Koefficienten der einzelnen Ionen nicht die von Herrn Déguisne aufgestellten α, sondern die von ihm in besonderer Tabelle zusammengestellten, direkt aus den Beobachtungen bei 10° und 26° abgeleiteten Werthe $\alpha_{18} = \frac{1}{\varkappa_{18}} \frac{\varkappa_{26} - \varkappa_{10}}{16}$ benutzt, natürlich wegen des Wassers so korrigirt, wie oben in § 1 angegeben wurde. — RbCl, LiCl, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LiNO_3$, $KClO_3$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, ferner die Fluoride, Jodate und Acetate sind aus Beobachtungen von Kohlrausch zumeist an 0,01-normalen Lösungen abgeleitet. $BaSO_4$ ist nur als Beispiel dafür eingefügt, dass man selbst an so verdünnten Lösungen genäherte Bestimmungen ausführen kann.

2) Da die Ionen Rb, Cu, J, ClO_3, CO_3 und OH je nur einmal vorkommen, so stimmen Beobachtung und Rechnung für α von selbst.

	α_{18}	Δ	β	Δ
Li_2SO_4	0,0236	+2		
$BaSO_4$	234	−2		
$SrSO_4$	228		+0,000090	−2
$MgSO_4$	238	0	+ 095	+9
$ZnSO_4$	237	+1		
$CuSO_4$	232			
H_2SO_4	165	+2	— 016	+4
Na_2CO_3	260		+ 151	−11
KOH	0,0190		+ 032	−6

Ag, Na, Li, die in graphischer Darstellung von l und α auf einer ganz regelmässigen Kurve liegen. Um dies zu zeigen, wurde α nach der Formel berechnet

$$\alpha - 0{,}0065 = 0{,}0683 \cdot \left(\frac{1}{l}\right)^{0{,}3545}$$

	Li	Na	Ag	NH_4	K	Rb	H
$l =$	33,4	43,5	54,7	63,7	64,7	67,8	318
α beob. = 0,0	261	245	231	223	220	217	154
α ber. = 0,0	262	244	230	222	221	218	154

Auch Cl und OH reihen sich genähert ein, die übrigen Anionen und die mehrwerthigen Metalle freilich weichen zumeist erheblich stärker ab, als die Unsicherheit der Bestimmung beträgt.

Dass die obige Uebereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen, die sich an allen vorliegenden Körpern einer bestimmten einfachen Gattung zeigt, auf einem Zufall beruhe, ist unwahrscheinlich. Nimmt man sie an, so entsteht für diese Ionen das einfache Resultat, dass ihre elektrolytische Beweglichkeit im Wasser durch eine einzige Konstante, nämlich durch ihre Beweglichkeit bei einer bestimmten Temperatur, z. B. 18°, gegeben ist. Denn der erste Koefficient des Temperatureinflusses wird durch diese Konstante bestimmt, und wie im § 2 (S. 157) gezeigt wurde, ist der zweite Koefficient aus dem ersten abzuleiten.

Im vorigen Jahrbuch[1] berichteten wir über eine Arbeit von A. Hagenbach, der die Leitfähigkeit von Lösungen über den kritischen Punkt hinaus verfolgte. Verf. giebt in einer längeren Abhandlung die Einzelheiten der Messungen wieder: Ueber die Aenderung der Leitfähigkeit von Salzlösungen in flüssiger schwefliger Säure mit der Temperatur bis über den kritischen Punkt; elektrolytische Leitung in Gasen und Dämpfen;

1) Jahrb. 7. 287.

Absorptionsspektra von Lösungen mit Jodsalzen.[1] Es wurde in einem Widerstandsgefäss der Form Fig. 18 eine Lösung von KJ, KBr oder KCl in schwefliger Säure eingeschlossen, und der Widerstand bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Verf. fasst seine Arbeit folgendermaassen zusammen: Salzlösungen in reiner flüssiger schwefliger Säure sind Elektrolyte und bleiben es auch bei der Erwärmung im geschlossenen Gefäss bis über den absoluten Siedepunkt. Eine solche komprimirte Gaslösung hat also die Eigenschaft, die Elektricität durch Ionen zu leiten, was die vorhandene Polarisation beweist. Ebenso verhalten sich überhitzte und gesättigte Dämpfe über einer Lösung. Die Temperaturkoefficienten sind negativ in dem untersuchten Intervall (20—160°) mit Ausnahme von Jodkalium, welches bei ca. 90° ein Maximum der Leitfähigkeit hat; die Temperaturkoefficienten nehmen aber nach der kritischen Temperatur hin sehr stark zu, um oberhalb wieder kleiner zu werden. In den Leitfähigkeitsmessungen ergiebt sich die kritische Temperatur deutlich zu erkennen, da die Kurve dort stark gekrümmt ist. Bestimmt man das Leitvermögen im gesättigten Dampf, so findet man ein Maximum bei der kritischen Temperatur, die Verf. für die KCl-Lösung zu 157,1° fand, während andere Beobachtungen nach anderen Methoden die Zahl 156,6 als Mittelwerth für die reine Säure ergeben. — Einige Versuche mit wässrigen Lösungen zeigen die Unmöglichkeit von genauen Messungen infolge der grossen Löslichkeit des Glases bei hohen Temperaturen. Das Leitfähigkeitsmaximum einer wässrigen Glaslösung wurde unterhalb 310° gefunden.

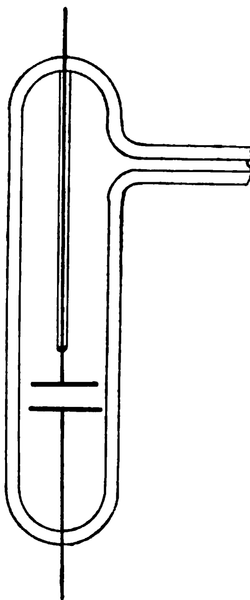


Fig. 18.

H. C. Jones und J. M. Douglas bestimmten mit sorgfältiger Vermeidung aller Fehlerquellen die molekularen Leitfähigkeiten[2] von HCl, HNO_3, H_2SO_4, KOH, KCl, KBr, KJ, KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, K_2SO_4, und $KMnO_4$ bei Verdünnungen zwischen 2 und 16000 Lit./g-Aequivalent und bei den Temperaturen 0°, 15°, 25° und 35°. Aus den Tabellen wurden die Werthe des Temperaturkoefficienten der Leitfähigkeit bei allen Verdünnungen und den 4 Temperaturen

1) (Wied.) Ann. d. Phys. 5. 276—312.
2) Am. chem. Journ. 26. 428—454.

berechnet, sowie die Dissociationsgrade. Leider können wir nicht alle Tabellen hier wiedergeben, als Beispiel seien jedoch die Zahlen für HCl mitgetheilt.

Molekulare Leitfähigkeiten von Salzsäure

v	$\mu_{0°}$	$\mu_{15°}$	$\mu_{25°}$	$\mu_{35°}$
2	216,5	286,5	331,7	371,6
8	228,2	307,2	356,6	405,1
16	230,7	310,0	364,4	415,2
32	233,6	321,1	371,1	420,6
128	239,0	327,5	378,7	430,4
512	240,5	327,7	378,7	430,4
1024	240,6	327,7	378,7	430,4
2048	240,4	327,3	379,0	430,4
∞	240,6	327,7	378,7	430,4

Temperaturkoefficienten

v	0—15°	15—25°	25—35°
2	4,67	4,52	3,99
8	5,27	4,94	4,85
16	5,29	5,44	5,08
32	5,83	5,00	4,95
128	5,90	5,12	5,17
512	5,81	5,10	5,17
1024	5,81	5,10	5,17
2048	5,79	5,07	5,24

Dissociation bei verschiedenen Temperaturen

v	0°	15°	25°	35°
2	89,9	87,4	87,6	86,3
8	94,8	93,7	94,2	94,1
16	95,9	94,6	96,2	96,5
32	97,1	98,0	98,0	97,7
128	99,3	99,0	100,0	100,0
512	100,0	100,0	100,0	100,0
1024	100,0	100,0	100,0	100,0
2048	100,0	100,0	99,8	100,0

Ähnlich sind die Tabellen bei den anderen Elektrolyten. Aus denselben lässt sich Folgendes entnehmen.

Der Temperaturkoefficient der Säuren, Basen und Salze steigt mit wachsender Verdünnung; für Salze steigt er mit steigender Temperatur, für Säuren und Basen, wenn überhaupt, nur sehr wenig. Die

Temperatur hat auf den Dissociationsgrad keinen Einfluss, eine Thatsache, die bei allen Dissociationstabellen deutlich zum Ausdruck kommt. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen der Gefrierpunktserniedrigungen, die bei 0° dieselben Dissociationswerthe ergeben, wie die Leitfähigkeitszahlen von Kohlrausch bei 18 und 25°. Der Temperaturkoefficient der Leitfähigkeit ist gross und positiv, wie bekannt ist. Der Temperatureinfluss der Leitfähigkeit ist also nur dem Einfluss auf die Beweglichkeit der Ionen zuzuschreiben, also der Viskosität des Lösungsmittels, wie ja auch aus der Arbeit von Kohlrausch S. 158 hervorgeht.

Pacher hat 1899 den Temperaturkoefficient der inneren Reibung des Wassers durch Messung der Durchgangsgeschwindigkeit durch eine Kapillare bei verschiedenen Temperaturen bestimmt[1] und gefunden, dass der Temperaturkoefficient zwischen 25 und 7° langsam, zwischen 7 und 5° schnell wächst. Zwischen 4 und 5° tritt eine Anomalie auf, indem die Kurve dort einen Wendepunkt hat. Es liegen zwischen 4 und 5° ein Maximum und Minimum der Reibung unmittelbar nebeneinander. Verf. wies darauf hin, dass diese Anomalie sich auch auf die Leitfähigkeit übertragen müsse, was mit früheren Versuchen von Lussana übereinstimmt. T. Gnesetto hat die Anomalie der Leitfähigkeit wässriger Lösungen schon 1897 an verdünnten wässrigen Buttersäurelösungen bei 4° beobachtet, und theilt jetzt die Zahlen mit.[2] Er beobachtete ein Minimum und Maximum zwischen 3 und 4°, deren Absolutwerthe mit den aus den Pacher'schen Messungen zu entnehmenden Werthen auffallend übereinstimmen. Verf. diskutirt einige frühere Arbeiten, die das Resultat nicht ergeben haben.

Leitfähigkeiten wässriger Lösungen. — L. Kahlenberg hat in seiner S. 44 erwähnten Arbeit über die Theorie der elektrolytischen Dissociation im Lichte neuer experimenteller Daten[3] eine Reihe Leitfähigkeits- und Siedepunktsmessungen gemacht, da er es nicht für richtig hält, die bei Zimmertemperatur gemachten Leitfähigkeitsmessungen mit den bei 0°, resp. 100°, gemachten Gefrierpunktserniedrigungs-, resp. Siedepunktserhöhungsmessungen zu vergleichen. Er bestimmte bei 0° und 95° die Leitfähigkeiten von $CuSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CdSO_4$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$,

1) Atti R. Ist. Venet. di Science **58**. (2) 785—814 (1899); il nuov. Cim. (4) **10**. 435—443 (1899).

2) Atti R. Ist. Venet. di Science **59**. (2) 987—1009 (1900); Beibl. zu Wied. Ann. **25**. 712.

3) Journ. of physic. Chem. **5**. 339—392.

$AgNO_3$, KNO_3, $KClO_3$, $BaCl_2$, KJ, NaCl und KCl, ferner bei 0° K_2SO_4, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $NaNO_3$ und bei 95° $HgCl_2$, $MgCl_2$, KBr, und zwar in dem Konzentrationsgebiete von $v\left(=\frac{\text{Liter}}{\text{Mol}}\right)$ $^1/_4$ bis 2048 bei

Tabelle 1.

Elektrische Leitfähigkeit bei 0°.

v	NaCl	KCl	KJ	$BaCl_2$	$KClO_3$	$NaNO_3$	KNO_3	$AgNO_3$	$Ba(NO_3)_2$
$^1/_4$	31,0	—	—	—	—	24,5	—	27,2	—
$^1/_2$	41,8	63,9	69,3	38,7	—	34,7	—	35,3	—
1	47,4	65,6	69,5	44,0	—	46,5	52,1	44,5	—
2	50,8	67,3	69,7	47,0	—	48,0	56,5	48,3	—
4	53,3	69,0	69,9	50,6	55,4	49,0	60,6	53,3	41,9
8	55,7	70,6	71,5	53,8	60,2	52,8	63,8	57,8	45,6
16	57,9	73,0	73,5	57,0	63,2	55,7	66,6	60,1	50,4
32	59,5	75,0	76,5	60,0	65,6	57,6	70,2	63,7	55,2
64	60,9	76,6	77,7	63,5	67,7	59,7	72,7	66,6	59,3
128	62,3	77,7	78,9	65,9	69,0	61,1	73,9	67,8	62,6
256	64,2	78,9	79,4	71,0	70,3	62,3	75,5	68,8	64,9
512	65,3	79,6	79,8	72,3	71,5	63,5	75,9	69,7	66,7
1024	67,7	80,5	80,7	—	72,1	64,3	76,8	70,2	67,9
2048	67,8	80,9	—	—	72,5	65,2	77,7	70,7	68,0
4096	67,7	—	—	—	—	—	78,4	70,5	—
8192	—	—	—	—	—	—	—	—	—

v	$Sr(NO_3)_2$	K_2SO_4	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$MnSO_4$	$CdSO_4$	$NiSO_4$	$CoSO_4$	$FeSO_4$	$CuSO_4$
$^1/_4$	—	—	7,0	7,1	—	6,7	—	—	—	—
$^1/_2$	23,5	—	13,0	12,6	12,1	11,4	13,1	—	12,1	12,3
1	32,1	—	17,6	16,3	15,8	15,0	17,8	15,5	16,3	15,9
2	38,4	48,4	21,2	21,7	19,2	18,3	21,6	18,7	19,6	19,0
4	43,2	52,6	25,2	24,7	23,4	21,3	25,3	22,0	23,0	22,4
8	47,8	56,7	29,5	28,3	26,1	25,0	28,9	25,7	28,1	26,2
16	51,3	61,8	33,7	32,2	31,2	29,5	33,9	30,2	31,4	31,0
32	55,5	65,2	38,7	37,0	35,8	34,3	39,0	34,7	36,3	35,9
64	58,4	68,8	43,3	41,9	41,0	40,3	44,8	40,0	41,7	41,2
128	61,0	71,5	47,9	47,5	46,3	45,6	50,8	45,6	47,2	46,8
256	63,1	74,8	52,7	52,9	51,4	50,5	56,0	50,6	52,1	51,9
512	64,5	75,6	56,6	56,8	56,3	56,2	59,6	55,2	56,0	56,3
1024	66,1	76,9	60,5	61,0	59,4	59,4	63,0	58,4	59,5	60,7
2048	67,9	78,0	63,6	64,4	62,8	62,4	64,6	61,7	62,0	63,2
4096	68,0	79,0	66,2	65,4	65,6	63,4	65,9	64,3	63,4	66,4
8192	—	—	67,8	65,9	65,5	—	—	64,7	64,9	67,3

95° und 1/4 bis 8192 bei 0°. Ferner wurden die Molekulargewichte von NaCl, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$ durch Gefrierpunktsmessungen, sowie von NaCl, KCl, KBr, KJ, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $HgCl_2$, $KClO_3$, KNO_3, $AgNO_3$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$ durch Siedepunktsmessungen bestimmt, alles in wässriger Lösung. Die Leitfähigkeiten sind aus den Tabellen 1 und 2 zu ersehen.

Tabelle 2.

Elektrische Leitfähigkeit bei 95°.

v	NaCl	KCl	KBr	KJ	$MgCl_2$	$BaCl_2$	$HgCl_2$	$KClO_3$	KNO_3
1/4	115,9	169,1	121,9	114,3	—	—	—	—	—
1/2	156,1	213,2	222,8	216,3	—	—	—	—	—
1	206,7	261,0	245,4	252,8	158,7	146,3	—	185,9	198,1
2	215,5	271,9	265,3	261,7	183,4	171,1	1,93	208,3	216,6
4	236,3	284,8	286,0	274,3	197,5	193,9	2,12	235,6	251,3
8	267,5	289,5	296,4	296,3	222,6	218,5	3,98	248,7	269,4
16	271,5	313,2	317,7	305,4	235,1	240,4	5,24	266,2	288,2
32	277,2	234,4	325,8	315,1	257,7	276,1	8,78	284,1	304,6
64	288,9	360,3	338,1	331,6	272,1	297,1	14,40	300,0	320,4
128	302,6	363,9	340,4	341,4	278,6	308,1	18,60	310,3	323,1
256	310,0	373,5	343,9	348,2	285,2	326,0	28,77	320,8	330,1
512	318,8	401,8	351,5	357,5	290,9	338,9	45,90	327,7	338,7
1024	328,4	419,8	360,5	368,2	319,3	352,8	77,07	333,6	349,9
2048	339,1	433,3	375,0	389,8	317,1	363,1	106,20	337,9	349,6

$AgNO_3$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$MnSO_4$	$CdSO_4$	$NiSO_4$	$CoSO_4$	$FeSO_4$	$CuSO_4$
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
180,5	75,6	64,2	58,2	52,5	70,8	64,8	60,6	58,8
205,0	91,1	76,7	70,0	63,6	84,5	74,7	74,3	67,9
228,7	103,7	87,8	84,7	74,6	98,7	87,8	89,2	76,8
244,4	121,0	104,0	100,4	88,6	114,2	107,8	103,5	92,2
252,4	142,7	123,2	119,6	109,7	133,4	123,9	125,5	108,7
286,6	169,7	149,4	141,4	131,2	157,7	144,7	144,2	133,8
293,7	194,7	172,0	171,2	152,2	183,2	178,0	173,0	150,5
303,0	227,4	202,9	197,3	185,6	213,0	209,6	211,5	180,8
309,0	259,6	232,1	236,1	225,1	253,4	241,0	250,3	218,9
319,3	295,4	257,4	275,4	261,7	298,6	282,7	275,9	246,8
322,3	335,4	268,4	309,8	300,2	316,8	321,2	319,9	275,9
343,4	387,6	277,6	338,6	357,0	359,6	383,4	413,1	298,3

Aus einer Arbeit von A. Wiesler: Beiträge zur Kenntniss der Metaphosphate[1] sind einige Leitfähigkeitsmessungen bei 25° zu erwähnen. Die äquivalenten Leitfähigkeiten in Quecksilbereinheiten ergeben sich:

$v =$	32	64	128	512	1024	2048
Na_3PO_3	89,3	97,7	105,5	117,2	119,4	—
$Ba_3(PO_3)_6$	—	—	64,7	89,4	106,6	125,5
$Mn_3(PO_3)_6$	33,6	39,7	47,8	71,3	90,3	111,7
$Na_6(PO_3)_6$	31,2	34,1	37,1	47,2	53,4	—

Ueberführungsmessungen mit dem Jahn'schen Apparat (S. 185) an Na_3PO_3 ergaben für das Anion 0,590, woraus sich die Wanderungsgeschwindigkeiten bei $v = \infty$ berechnen:

des Anions $PO_3 = 70,4$
des Kations $Na = 49$.

G. A. Hulett bestimmte die Leitfähigkeit von Gipslösungen[2] bei 25°. Die Leitfähigkeit des Wassers wurde mit $1,25 \times 10^{-6}$ in Rechnung gebracht.

$^1/_2 CaSO_4$	äquival. Leitf.	$^1/_2 CaSO_4$	äquival. Leitf.
0,00005 normal	125	0,01 normal	89,65
0,0005 „	126	0,02 „	79
0,001 „	121,5	0,03 „	72,5
0,002 „	114,4	0,04 extrapolirt	67,5
0,003 „	108	0,05 „	63,25
0,005 „	99,8		

Unter 0,001 normal scheint die Dissociation bald vollkommen zu werden.

In gesättigter Lösung hat nach Kohlrausch und Dolezalek[3]
Bromsilber die Leitfähigkeit $\varkappa = 0,075 \cdot 10^{-6} \pm 0,008 \cdot 10^{-6}$ bei 21,1°
Jodsilber „ „ $\varkappa = 0,0020 \cdot 10^{-6} \pm 0,0004 \cdot 10^{-6}$ „ 20,8°.

Die Leitfähigkeit von Chloranil- und Bromanilsäure bestimmte C. Fiorini.[4]

Chloranilsäure $\begin{cases} V = 192, & \mu_v = 369,09, \ \alpha = 0,525, \\ V = 6144, & \mu_v = 555,65, \ \alpha = 0,736. \end{cases}$

Bromanilsäure $\begin{cases} V = 192, & \mu_v = 493,51, \ \alpha = 0,566, \\ V = 6144, & \mu_v = 746,93, \ \alpha = 0,857. \end{cases}$

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**. 177—209.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. 385. Vgl. auch S. 91.
3) Ber. d. kgl. Akad. d. Wissensch., Berlin **41**. 1018—1023. Vgl. auch S. 86.
4) Gaz. chim. **1**. Heft 33—39 (1901); Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. 504.

Die undissociirten Moleküle scheinen stärker zu färben als die Ionen, da mit der Verdünnung die Färbung sehr stark abnimmt.

Leitfähigkeit fester Körper. — In der Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, vom 4. Juli 1901 berichtet F. Streintz, über die elektrische Leitfähigkeit einiger Metalloxyde und -sulfide. Die pulverförmigen Oxyde wurden durch starken Druck in Stäbchenform gepresst, wobei die interessante Beobachtung gemacht wurde, dass nur die sich als leitfähig erweisenden Oxyde fest zusammenhängende Stifte ergaben, welche mehr oder weniger metallisches Aussehen hatten, während Pulver nicht leitender Oxyde nicht zu Stiften zu pressen waren. Nichtleiter waren bei gewöhnlicher Temperatur alle hellen Oxyde, sowie von den dunkelgefärbten Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Molybdän-, Eisen-, Uranoxyd, Kobalt-, Mangan- und Antimonsulfid. Es leiteten Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Cadmiumoxyd, Kupfersulfid, Molybdänsulfid, Bleisulfid, Silbersulfid und das schwarze Quecksilbersulfid. Wie bekannt, leitet das Bleisuperoxyd sehr gut, etwa $^1/_8$ so gut als Quecksilber, und zwar bei weitem besser als die andern hier aufgezählten Substanzen, eine Eigenschaft, die das Blei zur Elektricitätsaufspeicherung von vornherein allen anderen Metallen voranstellt. Silbersulfid, das nach dem Pressen aussieht wie Stahl, ist nach dem Verfasser nicht ein Leiter zweiter Klasse, da sich weder Zersetzungsprodukte noch auch Polarisation nachweisen liessen.

Es ist schon verschiedentlich auf die Analogie zwischen dem elektrischen Verhalten Nernst'scher Glühkörper und demjenigen leitender Gase hingewiesen worden. So wurde von Burnie und Lee[1] gezeigt, dass bei beiden $\frac{dE}{dJ}$ (E Spannung, J Stromstärke) negativ sein kann, und das beide sich Wechselströmen gegenüber wie gewöhnliche Leiter verhalten können. W. Kaufmann hat in einer jüngsten Arbeit diese Analogie eingehender betrachtet. Kaufmann hatte schon früher darauf hingewiesen, dass für die Leitung auch der dem Gase vorgeschaltete Widerstand W maassgebend ist, indem für die Stabilität des Gleichgewichtszustandes die Bedingung

$$W > -\frac{\partial E}{\partial J}$$

1) Jahrb. 6. 121.

maassgebend ist. Ohne Vorschaltwiderstand muss $\frac{\partial E}{\partial J}$ positiv sein, mit Vorschaltwiderstand kann es aber auch negativ werden. Die Kurve J nach E durchläuft also ein Spannungsmaximum; macht man die Spannung grösser, so ist J nicht konstant, sondern wächst erst langsam, dann immer schneller, bis Funkenentladung eintritt. Ganz ähnlich verhält sich der Glühkörper. Auch hier gilt die in obiger Gleichung ausgedrückte Bedingung für Stabilität, auch hier kann $\frac{dE}{dJ}$ negativ werden, und auch hier existirt ein Spannungsmaximum. Geht man darüber hinaus, so wächst der Strom erst langsam, der Körper wird wärmer, die Leitfähigkeit grösser, der Strom wächst schneller und schneller, bis der Körper durchbrennt.



Fig. 19.

Bei Gasentladungen ist das Auftreten intermittirender Entladungen, der Funkenbildung, häufig; man kann durch Einschalten eines Vorschaltwiderstandes und Verkleinerung der Kapacität der Elektroden bei Gasen eine stetige Entladung erhalten, unter Verhältnissen, unter denen sonst Funkenentladung auftritt. Ganz ähnliches lässt sich bei Glühkörpern erreichen. Verf. beobachtete bei hohen Spannungen unter Einschalten eines Kondensators intermittirende Entladungen, die in stetige übergingen, als der Kondensator entfernt wurde.

Fig. 19 giebt eine Kurve wieder, die an einem Glühstift bei einer den Stift umgebenden Temperatur von 670,5° (absolut) gewonnen ist, und in welcher die Stromstärke die Abscisse, die Spannung die Ordinate ist. Zuerst steigt die Spannung mit wachsendem Strom, aber nicht proportional, sondern verzögert, $\frac{dE}{dJ}$ ist positiv. Die

1) (Wied.) Ann. d. Phys. 5. 757—771.

Spannung erreicht ein Maximum, und dann wird $\frac{dE}{dJ}$ negativ. Es können also zu derselben Spannung zwei verschiedene Stromstärken gehören. Die Ursache ist, dass der Strom die Temperatur des Glühstiftes selbst erhöht, dieser wieder die Leitfähigkeit, also auch die Stromstärke; da aber ein Widerstand vorgeschaltet ist, so kann der Stift nicht umkippen, d. h. die Stromstärke unbegrenzt wachsen. Zwischen Temperatur, Spannung und Stromstärke lässt sich eine Gleichung aufstellen. Ist T die absolute Temperatur des Stiftes, T_0 die der Umgebung, und k eine Konstante, so ist die Joule'sche Wärme

$$E \cdot J = k(T - T_0).$$

E/J ist nun eine Funktion der Temperatur des Stiftes:

$$E/J = f(T) = f\left(\frac{E \cdot J}{k} + T_0\right).$$

Bei verschiedenen Temperaturen gewonnene Kurven mit E/J als die eine und $E \cdot J$ als andere Ordinate müssen sich, wenn die Gleichung richtig ist, durch Parallelverschiebung zur Deckung bringen lassen, was bei Verf. Versuchen der Fall war. Aus den Abständen der Kurven berechnet sich k zu 966 im Mittel.

Trägt man die beobachteten Werthe von log E/J als Abcissen und die der log der Temperaturen des Stiftes als Ordinaten ein, so bekommt man eine gerade Linie, aus deren Neigung gegen die Ordinate man die Funktion präcisiren kann. Es ergiebt sich

$$E/J = c \cdot \left(\frac{E \cdot J}{k} + T_0\right)^{-n},$$

worin $\log c = 53{,}180$, $k = 966$ und $n = 18{,}2$ ist. Diese Gleichung, die Gleichung der „Charakteristik" des Stiftes, stellt die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur dar.

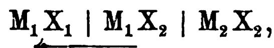
E. Riecke hat die Frage, ob bei der metallischen Leitfähigkeit ein Transport von Metallionen stattfindet, durch einen Dauerversuch in verneinendem Sinne entschieden.[1] Ein Aluminiumcylinder wurde zwischen zwei Kupfercylinder, alle mit sorgfältig abgeschliffenen Flächen, eingespannt, und während eines Jahres im ganzen 958 Amperestunden hindurchgeschickt. Die Gewichtsänderungen der Cylinder überschritten nicht 0,02 — 0,03 mg, lagen also innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Wägung.

1) Physik. Zeitschr. 2. 639.

Ionenbeweglichkeiten und Ueberführungszahlen.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten ist von R. Abegg[1] und B. D. Steele[2] beschrieben. Die Methode ist von Steele in dem unter Abegg's Leitung stehenden Institut in Breslau ausgearbeitet worden. Sie ist der Methode von Masson[3] nachgebildet, vermeidet aber die Anwendung von Gelatine und ist nicht an farbige Elektrolyte gebunden. Schichtet man zwei Elektrolyte, z. B. KCl und LiCl hintereinander, und schickt Strom hindurch, so sind drei Fälle zu unterscheiden: 1. die beiden Ionen wandern gleich schnell; dann werden sie sich durch Diffusion bald vermischen, und die Grenze bleibt nicht aufrechterhalten; 2. das hintere Ion wandert schneller; dann ist die Leitfähigkeit der hinteren Lösung grösser, das Potentialgefälle in derselben also weniger steil als in der vorderen; das langsamer wandernde vordere Ion bleibt zurück, gelangt in das Gebiet geringeren Potentialgefälles, bleibt dadurch noch mehr zurück, während mit dem schneller wandernden hinteren Ion gerade das umgekehrte geschieht, d. h. die Vermischung findet sehr schnell statt; 3. der dritte Fall, grössere Beweglichkeit des vorderen Ions, kleinere des hinteren, giebt das für vorliegende Methode wichtige Resultat, dass die Grenze zwischen beiden Elektrolyten automatisch aufrecht erhalten bleibt, wie bei Besprechung der Arbeit Masson's (l. c.) begründet ist: langsamere Ionen, die in das Gebiet der schnelleren hineinkommen sollten, fallen wegen ihrer geringen Beweglichkeit und des dort herrschenden schwächeren Potentialgefälles wieder in die Grenzschicht zurück, während etwaige zurückbleibende schnellere Ionen wegen des in der hinteren Schicht herrschenden steileren Potentialgefälles wieder in die Grenzschicht vorwärts getrieben werden. Ein Beispiel bildet KCl als vorderer, LiCl als hinterer Elektrolyt. Schichtet man nun an das freie Ende des vorderen Elektrolyten KCl einen dritten mit gleichem Kation aber ungleichem Anion, also z. B. KCH_3COO, so bleibt dort die Grenze zwischen Acetat und Chlorid ebenfalls aufrecht erhalten aus ganz analogem Grunde. Die scharfen Grenzen wandern sich also in einer Anordnung

$$M_1X_1 \mid M_1X_2 \mid M_2X_2,$$



worin das Kation $M_1^{\cdot}$ grössere Beweglichkeit (u) hat als $M_2^{\cdot}$ und X_2' grössere (v) als X_1, entgegen. Ist in der mittleren Schicht das

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 618—622; Naturf. u. Aerzte Hamburg s. Zeitschr. f. Elektroch. 51. 959.

2) Journ. chem. Soc. 79. 414—429; Proc. chem. Soc. 17. 5.

3) Jahrb. 6. 123.

Potentialgefälle = P/cm, so wandern darin, und auch an der Grenzschicht die Kationen mit der Geschwindigkeit $P \cdot u$, die Anionen in der Mittelschicht und an der anderen Grenzschicht mit der Geschwindigkeit $P \cdot v$, und das Verhältniss $\frac{U}{V}$ der Geschwindigkeiten, mit denen sich die Grenzen fortbewegen, giebt sonach gleichzeitig das Verhältniss $\frac{u}{v}$ der beiden spezifischen Ionenbeweglichkeiten des mittleren Elektrolyten, ohne dass man die Grösse von P hierzu kennen müsste. Während Masson nun den mittleren Elektrolyten in gelatinirtem Zustande verwandte, wodurch die Schwierigkeit vermieden wird, von Anfang an scharfe Grenzen zwischen den drei Elektrolyten herzustellen, und ferner zur Erkennung der Grenzen zwischen den Ionen des mittleren und den verfolgenden „Indikator-Ionen" letztere farbig wählte, erreichten Verff. die ursprüngliche scharfe Begrenzung der Elektrolyten dadurch, dass sie umgekehrt die beiden Indikatorelektrolyte in gelatinirter Form anwandten, während der Mittelelektrolyt, dessen Ionenbeweglichkeiten zu ermitteln war, in einem U- oder H-Rohr mit vertikalen Schenkeln *A* und *B* in Gestalt rein wässriger Lösung untergebracht wurde. Durch Schliffe oder Kautschukverbindungen wurden dann die Zellen *C* oder *D* mit den Elektroden und dem gelatinirten Indikatorelektrolyten an das U- oder H-Rohr angefügt. Beistehende Fig. 20 ergiebt ohne weitere Erklärung die Einrichtung der Apparate, die leicht herzustellen sind.

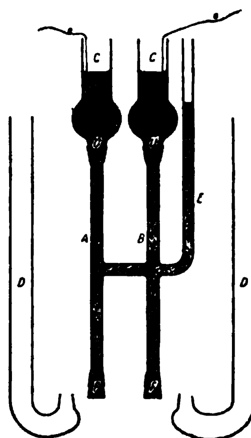


Fig. 20.

Die Grenze zwischen den Elektrolyten wurde von Masson durch Anwendung farbiger Elektrolyten beobachtet. Es genügt aber die verschiedene optische Dichte zweier Elektrolyte, um ihre Grenze scharf genug zu erkennen. Man kann somit die Geschwindigkeit aller Ionen, ausser den langsamsten, messen, und zwar in Wasser, während Masson die Geschwindigkeit in Gelatine maass, die nicht dieselbe zu sein braucht. Die Zellen *D* werden benutzt, wenn der Mittelelektrolyt der leichtere, *C*, wenn er schwerer ist als die Seitenelektrolyte. Mit einem Kathetometer kann man die Höhe der Grenzschicht auf etwa 0,1 mm genau bestimmen. Ein Beispiel der Genauigkeit der Ablesung giebt folgende Tabelle:

Nach	30	54	72	103 Min.	
war die Kationengrenze um $d =$	13,2	22,8	29,0	39,9	mm vorgerückt;
„ „ Anionengrenze „ $d' =$	12,3	20,4	26,6	35,5	
daraus folgt $\frac{d}{d'} = \frac{U}{V} =$	0,930	0,895	0,903	0,893, oder	
$\frac{d}{d+d'} = \frac{U}{U+V} =$ Ueberführungszahl des Kations:	0,482	0,472	0,474	0,472.	

Um Konvektion durch Tempraturverschiedenheiten möglichst zu verringern, nimmt man am besten zwei Salze, deren Leitfähigkeiten nicht zu verschieden sind; so ist $CdCl_2$ als „Indikatorsalz“ für $MgCl_2$ zu gebrauchen, nicht für KCl; ausserdem setzt man den Apparat in ein Wasserbad. Um $H^{\cdot}$ und OH'-Bildung an den Elektroden zu vermeiden, benutzt man lösliche Elektroden oder passende Zusätze. An $MgSO_4$ wurde durch Benutzung verschiedener Indikatorsalze erwiesen, dass die Natur derselben gleichgiltig ist, wenn nur ihre Ionen langsamer wandern.

Die folgende Tabelle enthält die Messungen an Alkalisalzen (Indikatoren $Li^{\cdot}$ und $C_2H_3O_2'$),

Salz	Norm.	$V/(U+V)$				
		Steele *a*	Steele *b*	Masson	Kohlrausch	Hittorf
KCl	**2,0**	0,489	0,493—0,486	0,483	0,503	—
	1,94	—	—	—	—	0,516
	1,0	0,488	0,493—0,486	0,490	—	—
	0,7	—	—	—	—	0,515
	0,5	0,490	0,041—0,488	0,495	—	—
NaCl	2,9	—	—	—	—	0,647
	2,0	0,590	0,595—0,587	0,587	0,600	—
	1,0	0,592	0,593—0,587	0,595	—	—
	0,8	—	—	—	—	0,634
	0,5	0,597	0,603—0,596	0,598	—	—
KBr	3,1	—	—	—	—	0,528
	2,0	0,468	0,472—0,462	—	—	—
	1,0	0,473	0,477—0,470 0,482—0,472	—	—	—
	0,5	0,478	0,480—0,476	—	—	—
	0,1	0,483	0,486—0,479	—	—	—
	0,07	—	—	—	—	0,514
NaBr	**0,5**	0,595	0,597—0,594	—	—	—

und zwar die Ueberführungszahl des Anions, berechnet aus dem Verhältniss der in gleicher Zeit durchwanderten Strecken der Anionengrenze allein einerseits, der Summe beider Ionengrenzen anderseits. In der Kolumne Steele ist unter *a* das Mittel aller Ablesungen nach verschiedenen Zeitdauern des Versuches gegeben, unter *b* die in einem Versuche gefundenen extremen Werthe, die ein Urtheil über die Grösse oder richtiger die Kleinheit der Beobachtungsfehler gestatten.

Berechnet man für die Versuche den Potentialfall *P* im mittleren Elektrolyten aus Stromstärke und Leitfähigkeit, so ergiebt sich aus dem Quotient U/P resp. V/P die Geschwindigkeit u und v der Ionen pro Volt/cm. Folgende Tabelle enthält diese Werthe in cm/sec., verglichen mit den aus der Leitfähigkeit und Ueberführungszahl berechneten Werthen.

		u		*v*	
		U/P	aus Leitfähigkeit und Ueberführungszahl ber.	V/P	aus Leitfähigkeit und Ueberführungszahl ber.
KCl	2,0	0,000483	0,000490	0,000458	0,000468
	0,5	0,000553	0,000542	0,009529	0,000520
NaCl	2,0	0,000274	0,000275	0,000395	0,000396
	1,0	0,000318	0,000315	0,000452	0,000456
KBr	2,0	0,000538	0,000537	0,000471	0,000472
	1,0	0,000542	0,000557	0,000484	0,000500
	0,5	0,000568	0,000572	0,000516	0,000523

Man sieht, dass die Geschwindigkeit der Grenzschicht dieselbe ist wie die der schnelleren Ionen, dass aber die Beweglichkeiten der Ionen mit Konzentration und Elektrolyt variiren. Es sind dies dieselben Werthe, die Kohlrausch l_A und l_K nennt, die also in sich die Beweglichkeit bei unendlicher Verdünnung (u_∞ und v_∞) und den Dissociationspunkt α enthalten

$$u = \alpha \cdot u_\infty \text{ und } v = \alpha v_\infty.$$

An anderer Stelle beschreibt R. Abegg[1] einen Apparat, der gleichzeitig zur Demonstration und zur Bestimmung dienen kann. Der complette Apparat ist von Mechaniker Kerker in Breslau für 24 Mark zu beziehen.

B. D. Steele hat ein Modell beschrieben[2] (Modell zur Demonstration von Ionenbeweglichkeits- und Ueberführungs-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1011—1012.
2) Ib. 7. 729—731.

messungen), welches die Vorgänge an der Grenzfläche zweier Elektrolyte, wie sie in obiger Methode zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten dient, darstellt und sich zugleich zu Demonstrationen der Ueberführungsmessungen benutzen lässt. Das hübsch ausgedachte Modell lässt sich leider nicht kurz genug beschreiben, so dass wir auf das Original verweisen müssen.

W. T. Mather[1] machte Ueberführungsmessungen mit einem Apparat, mit dem er die Fehler, die durch Mischung bei der Trennung der beiden Elektrodenflüssigkeiten entstehen, vermeiden will (Ein neuer Apparat für die Bestimmung der relativen Ionengeschwindigkeit mit einigen Resultaten für Silberionen). Die Versuche sind aber schon 1897 gemacht, heute hat sein Apparat vor anderen, die seitdem beschrieben sind, keine Vortheile, so dass dessen Beschreibung unterbleiben kann. Nur mag auf seine neue Form von Thermostaten hingewiesen sein. Das auf konstanter Temperatur zu haltende Wasser befindet sich in einem Kupferkessel mit zwei Wandungen. Zwischen beiden ist die Flüssigkeit, deren Ausdehnung die Heizflamme regulirt.

Da die Versuche des Verfassers unter sich gute Uebereinstimmung zeigen und somit einen bemerkenswerthen Grad von Genauigkeit haben dürften, seien die Zahlen hier wiedergegeben. In folgender Tabelle bedeutet t die Temperatur, m Aequivalent pro Liter und n die Ueberführungszahl des Anions. Zum Vergleich mit Mathers Resultaten (M) sind diejenigen von Nernst und Löb (N. L.) eingefügt.

Silbernitrat in Wasser:

t	m	n	
0°	0,1	0,5411	M.
20°	0,104	0,528	N. L.
23,7°	0,1	0,5223	M.
29°	0,1	0,5317	M.
47,7°	0,1	0,528	M.
0°	0,025	0,5377	M.
0°	0,025	0,538	N. L.
26°	0,025	0,522	N. L.
45°	0,025	0,5246	M.

Silberacetat in Wasser:

0°	0,025	0,373,
28,3°	0,025	0,382,
46,5°	—	0,389.

1) Am. Chem. Journ. 26. 473—491 (1901).

Silbernitrat in absolutem Alkohol:

t	m	n
20°	0,108	0,594.

Silbernitrat in 49,7 -Alkohol:

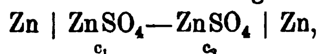
t	m	n
23,7°	0,1	0,5323.

Verfasser berechnet aus seinen Zahlen die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen und vergleicht die Werthe mit den aus den Zahlen von Nernst und Löb gewonnenen, sowie den von Wetham (W) direkt beobachteten.

Silbernitrat in Wasser:

		Geschwindigkeit in cm/sec.		Beobachter
t	m	$Ag^{\cdot}$	NO_3'	
0°	0,1	0,000324	0,000382	M.
18°	0,1	0,000455	0,000522	M.
18°	0,1	0,000488	—	W.
25°	0,1	0,000525	0,000597	M.
25°	0,1	0,000527	0,000595	N. L.
29,1°	0,1	0,000548	0,000621	M.
45°	0,1	0,000753	0,000842	M.
0°	0,025	0,000372	0,000434	N. L.
0°	0,025	0,000373	0,000434	M.
18°	0,025	0,000505	0,000574	M.
25°	0,025	0,000584	0,000659	M.
25°	0,025	0,000592	0,000651	N. L.
45°	0,025	0,000848	0,000934	—

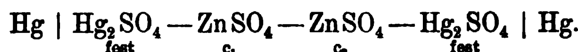
Ueber die Abhängigkeit der elektrolytischen Ueberführung und der elektromotorischen Kraft reversibler Elemente von physikalischen Einflüssen handelt eine Untersuchung von R. Gans.[1] Da es schwierig ist, die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen vom Druck und von der Temperatur experimentell zu bestimmen, so schlägt Verfasser den Umweg ein, dass er die Abhängigkeit der elektromotorischen Kräfte von Elementen mit und ohne Ueberführung von den physikalischen Bedingungen experimentell bestimmt und daraus die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen von denselben Bedingungen berechnet. Er unterscheidet vier Arten von thermodynamisch reversiblen Elementen. Mit Element I. Art bezeichnet er Konzentrationsketten mit in Bezug auf das Kation umkehrbaren Elektroden mit Ueberführung



$$Zn \mid \underset{c_1}{ZnSO_4} - \underset{c_2}{ZnSO_4} \mid Zn,$$

1) Ann. d. Physik. 6. 315—330.

mit Element II. Art dasselbe mit in Bezug auf das Anion umkehrbaren Elektroden



$$\mathrm{Hg} \mid \underset{\text{fest}}{Hg_2SO_4} - \underset{c_1}{ZnSO_4} - \underset{c_2}{ZnSO_4} - \underset{\text{fest}}{Hg_2SO_4} \mid \mathrm{Hg}.$$

Elemente III. Art sind denjenigen I. Art gleich, aber ohne Ueberführung



$$\mathrm{Zn} \mid \underset{c_1}{ZnCl_2} - HgCl_2 \mid \mathrm{Hg} \mid Hg_2Cl_2 - \underset{c_2}{ZnCl_2} \mid \mathrm{Zn},$$

Elemente IV. Art sind solche nach dem Typus des Daniell-Elementes



$$\mathrm{Zn} \mid ZnSO_4 - CuSO_4 \mid \mathrm{Cu}.$$

Im Allgemeinen findet man die Abhängigkeit der Ueberführung von irgend einem physikalischen Parameter x aus der Gleichung

1. $$\frac{dk}{dx} = \frac{\frac{dE'}{dx} - k\frac{dE}{dx}}{E},$$

worin E' die elektromotorische Kraft des Elementes III. Art, E die diejenige des Elementes I. Art ist. k ist $\frac{de}{ds}$, worin ds die auf der verdünnteren Seite hinzugekommene Salzmenge ist, wenn die Elektricitätsmenge de in dem Sinne des arbeitenden Elementes hindurchgeflossen ist. k ist also für Elemente I. Art $= \frac{1}{n-1}$, bei Elementen II. Art $\frac{1}{n}$, bei denjenigen III. und IV. Art ist $k = 1$. Für die Bestimmung der Abhängigkeit vom Druck wurden Zinksulfat-Konzentrationsketten gemessen, mit Amalgam als Elektrode, in einer Cailletet'schen Pumpe bei 18°.

Ueberdruck p in Atm.	E in 0,001 Volt	$\frac{\Delta E}{\Delta p}$ in $\frac{0{,}001 \text{ Volt}}{100 \text{ Atm.}}$
0	16,44	0,23
150	16,79	0,23
300	17,13	0,22
450	17,46	0,20
300	17,16	0,21
150	16,84	0,22
0	16,51	

Demnach ergiebt sich die Formel

$$E = 0{,}01644\ (1 + 0{,}000134\ p)\ \text{Volt.}$$

Verfasser vereinfacht die Formel I für ihre Anwendung auf diesen Fall und erhält

$$1 - n = 0{,}699\ (1 + 0{,}00012\ p)$$

und
$$\frac{d \log \frac{v}{u+v}}{dp} = 0{,}00012,$$
während Fink[1] gefunden hat
$$\frac{d \log \lambda}{dp} = 0{,}02,$$
woraus Verfasser schliesst, dass die relative Aenderung der Ionenbeweglichkeiten u und v mit dem Druck in gleichem Sinne und ziemlich gleicher Grösse erfolgt.

Piesch[2] hat jedoch eine grössere Zahl für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit λ vom Druck p gefunden. Eine Kontrolle durch Messung an Ketten II. Art gelang Verfasser nicht.

Für die Abhängigkeit der Ueberführung von der Temperatur hat Verfasser keine experimentellen Daten gebracht. Aus seinen Berechnungen sei nur hervorgehoben, dass er die Helmholtz'sche Gleichung für den Fall aufstellt, dass sich die Ueberführungszahl mit der Temperatur T ändert. Ist q die Wärmetönung, wenn ein Aequivalent im Element umgesetzt ist, und E die elektromotorische Kraft, so lautet die vollständige Helmholtz'sche Formel
$$E - T\frac{dE}{dT} - ET\frac{d \log k}{dT} = q.$$

Die neueren Ueberführungsmessungen haben theilweise erhebliche Abweichungen von den früheren Hittorf'schen Zahlen ergeben, besonders bei den Cadmiumhalogeniden. W. Hittorf hat nun durch eine neue eingehende und genaue Untersuchung (Bemerkungen über die Bestimmungen der Ueberführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen, das Verhalten der Diaphragmen bei derselben[3]) die Gründe für diese Abweichungen in dem verschiedenen Verhalten von in die Strombahn eingeschalteten Diaphragmen gefunden. Da die Flüssigkeit sich z. B. gegen Thondiaphragmen positiv lädt, weil sie eine höhere Dielektricitätskonstante hat als diese, wandert sie durch das Diaphragma mit der Richtung der positiven Elektricität. Wandert sie unverändert hindurch, so hat diese Erscheinung, die Kataphorese, keinen Einfluss auf die Ueberführungsmessung, was bei Anwendung von Thon als Diaphragma

1) Wied. Ann. **26**. 481 (1885).

2) Ber. d. Akad. Wien **103**. 784 (1894).

3) Archives Néerlandaises, Jubelband für Prof. Dr. Bosscha; Zeitschrift für physik. Chem. **39**. 613—629; Zeitschr. f. Elecktroch. **8**. 481—483.

der Fall ist, nicht aber bei allen Salzen bei Anwendung von thierischer Membran. Elektrolysirt man z. B. eine Cadmiumchloridlösung durch eine Darmhaut hindurch, so wandert konzentrirtere Cadmiumchloridlösung in Richtung der negativen, verdünnte in Richtung der positiven Elektricität durch die Darmhaut, d. h. es wird die Lösung durch das Diaphragma in eine konzentrirtere und eine verdünntere Lösung geschieden, deren erstere auf der Anoden-, letztere auf der Kathodenseite auftritt und natürlich die Ueberführungszahlen vollkommen entstellt. Die Konzentrationsverschiebung lässt sich, wenn die positive Elektricität durch die Darmhaut von unten nach oben hindurchtritt, leicht mit blossem Auge sehen, da die unter der Haut gebildete konzentrirtere Lösung in Schlieren nach unten fällt, die oberhalb entstehende leichtere verdünnte Lösung ebenfalls in Schlieren nach oben steigt. So ergab $CdCl_2$ (1 Mol/9,886 Liter) ohne Diaphragma die Ueberführungszahl (des Kations) 0,435, mit Thondiaphragma 0,432 und mit Darmhaut 0,257.

Es sind also sämmtliche früheren Messungen des Verf. mit Cadmiumhalogeniden sowie auch die mit anderen ternären Halogeniden nicht einwandsfrei. Auf $CuSO_4$ und KCl ist die Wirkung der Darmhaut sehr gering.

Einige Ueberführungsmessungen von E. Rieger[1] an Salzgemischen zielten darauf hinaus, das Vorhandensein komplexer Anionen sicherzustellen. Die Form des Ueberführungsapparates zeigt Fig. 21. Die beiden ungleichschenkligen U-Rohre *K* (der Kathodenraum) und *A* (der Anodenraum) stehen durch hohle und mit Löchern versehene Glasstopfen S_1 und S_2 mit dem Mittelraum *N* in Verbindung, der mit *K* starr verbunden ist, mit *A* durch den Schliff *a* verbunden werden kann. Die Lösung in *N*, die nach dem Versuche bei H_2 entleert werden kann, muss unverändert bleiben, wenn der Versuch gelungen ist. S_1 und *N* stehen mit der Luft bei *g* resp. *R* in Verbindung. Die Benutzung des Apparates ergiebt sich von selber aus der Figur. Die U-Rohre sind ungleichschenklig gewählt, um das Hinüberdiffundiren der während des Versuchs schwerer werdenden Anodenlösung nach S_1 und der leichter werdenden Kathodenlösung nach S_2 zu erschweren.

Der Apparat wurde zunächst mit einer 0,291 normalen Lösung von $CuSO_4 5H_2O$ geprüft. Es ergab sich für die Ueberführungszahl des Kupfers $n_{Cu} = 0,32 - 0,35$, im Mittel 0,33 bei Zimmertemperatur.

---

1) Diss. Breslau; Zeitschr. f. Elektroch. 7. 863—868, 871—876.

Kaliumkupfersulfat. Hierin sind wahrscheinlich die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Cu(SO_4)_2''$ und SO_4'' vorhanden. Eine Lösung von 0,291 Mol Kupfer im Liter ergab die „scheinbare" Ueberführungszahl des Kupferkations zu 0,071 im Mittel. Unter der Annahme, dass das Doppelsalz ganz in K_2SO_4 und $CuSO_4$ zerfallen ist und unter Berücksichtigung dessen, dass der Strom theils durch das $CuSO_4$, theils durch das K_2SO_4 transportirt wird, und zwar im Verhältniss der Leitfähigkeiten, 449×10^{-4} und $171{,}10^{-4}$, sich auf die beiden Salze vertheilt, dass

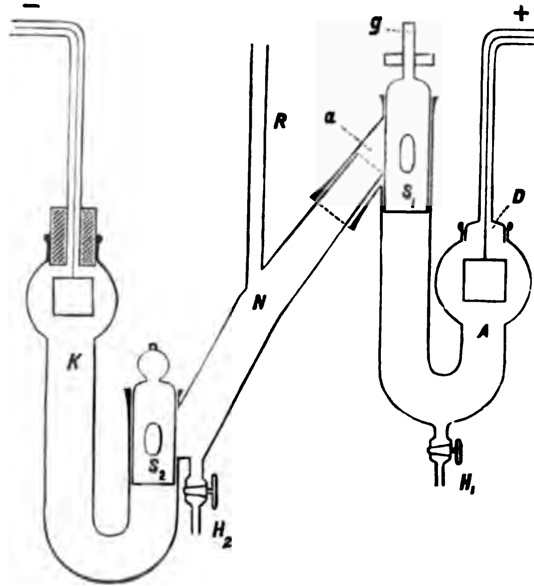


Fig. 21.

also nur $^{171}/_{620}$ des Gesammtstromes vom Kupfersulfat getragen wird, ergiebt sich die Ueberführungszahl zu 0,25 statt 0,33. Es wandert also ein Theil des Kupfers im komplexen Anion zur Anode. Dasselbe lässt sich aus der Leitfähigkeit schliessen: Die Leitfähigkeit des gelösten Kaliumkupfersulfats ist nur 515×10^{-4}, während sie 620×10^{-4} sein müsste, wenn keine komplexen Ionen vorhanden wären und die beiden Salze ihre Dissociation gegenseitig nicht zurückdrängten, welch letzterer Faktor aber allein jedenfalls sehr viel kleinere Wirkung haben würde, als obige Zahlen angeben. In einer verdünnteren, 0,191 molaren Lösung war die Ueberführungszahl 0,27, die Leitfähigkeit 378×10^{-4} statt der durch Addition berechneten 448×10^{-4}, so dass auch hier auf ein komplexes Anion zu schliessen ist.

Kaliumsilberjodid. Die Lösung war in Bezug auf Silberjodid 0,078, auf Kaliumjodid 1,96 molar. Ist kein KJ im Ueber-

schuss, so fällt AgJ an der Anode aus. Das Silber wandert stets zur Anode. Die Leitfähigkeit der Lösung ist 1927×10^{-4}, während diejenige einer Lösung von KJ 1,96 molar 1959×10^{-4} ist, ein Beweis, dass das Jodion durch die Anlagerung des AgJ von seiner Beweglichkeit nur wenig einbüsst. — Kaliumquecksilberjodid. Quecksilber wandert stets zur Anode. Die Lösung von 0,214 Mol HgJ_2 und 0,782 Mol KJ hat eine Leitfähigkeit von 710×10^{-4}, während das reine Jodkalium 815×10^{-4} hat. — $K_2Hg(CN)_4$, 0,810 molar. Ueberführungszahl des Anions $Hg(CN)_4''$ ergab sich zu 0,34 im Mittel, Leitfähigkeit ist $= 1226 \times 10^{-4}$, während sie für das reine KCN 1590×10^{-4} sein würde. — $K_2Zn(CN)_4$, 0,281 molar. mit Ueberschuss von KCN. Das Zink wandert zur Anode. Leitfähigkeit des reinen Doppelsalzes $K_2Zn(CN)_4 = 537 \times 10^{-4}$, auch hier Erniedrigung, da die Cyankalilösung ohne Zinkcyanidzusatz die Leitf. $= 580 \times 10^{-4}$ haben würde. — $K_2Cd(CN)_4$ 0,772 molar. Ueberführungszahl des Anions $Cd(CN)_4''$ ist 0,29. Leitf. $= 1183 \times 10^{-4}$. Da die Ueberführungszahl des reinen Cyankaliums 0,46 ist, so ist das komplexe Ion langsamer als das Cyanion.

Kaliumferrioxalat zeigte geringe Zunahme der Anodenflüssigkeit an Eisen, es ist also geringe Komplexbildung vorhanden. — Kaliumferrooxalat $K_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$, 0,408 Mol. im Liter. Die Ueberführungszahl des Anions $Fe(C_2O_4)_3'''$ ist 0,43, diejenige des Kaliumoxalats 0,44, woraus auf eine sehr geringe Abnahme der Beweglichkeit durch die Anlagerung zu schliessen ist. Die spezifische Leitfähigkeit des Doppelsalzes ist $= 379 \times 10^{-4}$, die des reinen Kaliumoxalats gleicher Konzentration 480×10^{-4}. Jedenfalls ergiebt sich, dass in allen untersuchten Lösungen das edlere Metall zum Theil in ein Anionkomplex aufgenommen ist.

Die bisherigen Bestimmungen der Ueberführungszahl dreiioniger Alkali- und Erdalkalisalze sind deshalb sehr ungenau, weil man nur kurze Zeit elektrolysiren darf, da bei der Elektrolyse Alkali und Säure gebildet werden, und diese wegen der sehr beweglichen OH'- und H˙-Ionen leicht in den Mittelraum hineindiffundiren. A. A. Noyes[1] (Eine Abänderung der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung der Ueberführungszahlen und Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf diese letzteren im Falle einiger dreiioniger Salze) suchte mit Hülfe von Ueberführungsmessungen die Frage zu entscheiden, ob in einer Lösung eines dreiionigen Salzes intermediäre komplexe Ionen, wie

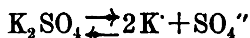
1) Journ. of the Amer. chem. Soc. **23**. 37—57; Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 63—83.

KSO_4' oder $BaNO_3^{\cdot}$ in merklicher Menge vorhanden sind. Dass die Dissociation solcher Salze wie K_2SO_4 zunächst nach dem Schema



$$K_2SO_4 \rightleftarrows K^{\cdot} + KSO_4'$$

und bei weiterer Verdünnung nach dem Schema



$$K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^{\cdot} + SO_4''$$

stattfindet, ist zwar wahrscheinlich, doch hat ein entscheidender experimenteller Nachweis solcher Ionen wie KSO_4' bisher nicht erbracht werden können. Das Vorhandensein müsste sich aber in den Ueberführungsmessungen dadurch verrathen, dass letztere mit wechselnder Konzentration sehr verschiedene Beträge annehmen, was nach den vorliegenden Versuchen nicht der Fall ist, wenn nur eine Dissociationsart möglich ist. Um aber die Abhängigkeit der Ueberführungszahl von der Konzentration so genau kennen zu lernen, dass daraus ein Schluss auf die Menge der vorhandenen intermediären Komplexionen gezogen werden konnte, dazu musste eine genauere Messmethode als die bisher beschriebenen gefunden werden, es musste trotz langandauernder Elektrolyse eine erhebliche Ansammlung von Basen und Säuren an den Elektroden vermieden werden. Verf. neutralisirte deshalb während der Versuche fortwährend die Anoden- und Kathodenflüssigkeiten. An der Fig. 22 lässt sich die Methode am einfachsten darstellen. Zwei U-Rohre, durch einen kurzen Kautschukschlauch verbunden, enthalten nur in den einander zugekehrten Schenkeln und bis 1—2 cm über die untere Biegung hinaus auch in den äusseren Schenkeln die zu untersuchende Lösung. Die Elektroden tauchen eben ein. Die Lösung in der unmittelbaren Nähe der Elektroden ist mit etwas Phenolphtaleïn versetzt. Die äusseren Schenkel tragen je ein graduirtes Trichterrohr mit Alkalilauge oder Säure von bekanntem Titer gefüllt. Aus letzteren wird während des Versuches fortwährend Flüssigkeit zugelassen, so dass die Flüssigkeit um die Elektrode herum eben rosa ist. Die Elektroden werden nach und nach hochgezogen, dass sie immer noch grade eintauchen. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengeschrieben. Die Zahlen sind Mittelwerthe aus sechs Versuchen. Hinter den Zahlen in Klammern stehen die grössten vorkommenden Abweichungen von diesen Mittelwerthen. Sämmtliche Versuche wurden bei 25° angestellt.

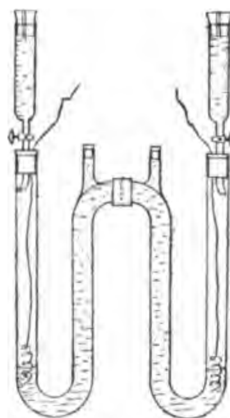


Fig. 22.

	Ueberführungszahlen des Kations		
	K_2SO_4	$BaCl_2$	$Ba(NO_3)_2$
0,1 molar	0,4931 (0,0008)	0,4147 (0,0002)	0,4550 (0,0004)
0,02 molar	0,4962 (0,0004)	0,4422 (0,0006)	0,4559 (0,0007).

Man sieht, dass die Uebereinstimmung der gleichartigen Versuche untereinander eine vorzügliche ist. Bei K_2SO_4 beträgt der Unterschied der Ueberführungszahlen bei einer fünffachen Verdünnung nur 0,6 %. Das würde eine Abnahme der KSO_4'-Konzentration um 1,2 % bedeuten. Die gesammte Dissociation wächst aber, wie die Leitfähigkeit lehrt, um 19 % (von 64,5 bis 77 %). Man wird also daraus schliessen, dass die Konzentration der KSO_4'-Ionen in einer 0,1 normalen Lösung nicht mehr als einige Prozent der Gesammtkonzentration beträgt. Bei Baryumnitrat ist die Aenderung noch geringer, in derselben befinden sich also wahrscheinlich nur $Ba^{\cdot\cdot}$- und NO_3'-Ionen. Bei Baryumchlorid ist der Unterschied viel grösser, aber in umgekehrtem Sinne, die Ueberführungszahl sinkt mit steigender Verdünnung. Daraus ist zu schliessen, dass in der Baryumchloridlösung an die Ionen Moleküle addirt sind, dass z. B. $BaCl_3'$-Ionen vorhanden sind, die bei grösserer Verdünnung zerfallen.

A. A. Noyes berechnet aus diesen Ueberführungsmessungen die Ionenbeweglichkeiten des SO_4''-Ions zu 68,3, des $Ba^{\cdot\cdot}$-Ions zu 54,4, und zwar unter Benutzung der Ueberführungszahlen für K_2SO_4 zu 0,4962 und für $Ba(NO_3)$ zu 0,4559 und der aus Kohlrausch's Tabellen entnommenen Werthe für die Beweglichkeiten der Ionen $K^{\cdot}$ (= 64,8) und NO_3 (= 61,3) und Leitfähigkeiten von K_2SO_4 (= 135,5) und $Ba(NO_3)_2$ (= 119,3) bei unendlicher Verdünnung. Man kann mit Hülfe dieser Daten auf drei Wegen die Beweglichkeiten finden, die aber ziemlich starke Abweichungen von einander ergeben. Verf. empfiehlt, die oben genannten Zahlen, 68,3 und 54,4, provisorisch anzunehmen.

Eine grosse Anzahl von Ueberführungsmessungen in sehr verdünnten Lösungen hat H. Jahn mit seinen Schülern P. Bogdan (HCl, KCl, NaCl, KBr, NaBr), Bukschnewski (HNO_3, $BaCl_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2), Oppenheimer (NaBr), Goldhaber (LiCl, $CdCl_2$, $CdBr_2$), Berliner ($AgNO_3$), Redlich (CdJ_2, $CdSO_4$), Metelka ($CuSO_4$) angestellt.[1] Betreffs des benutzten Apparates ist der Fig. 23 nicht viel hinzuzufügen.

A ist der Anoden-, *K* der Kathodenraum, *U* die Verbindung beider. *s* verschliesst *U*, wenn es gesenkt ist. *U* kann dann an

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 37. 673—712.

derselben Stelle abgehoben werden. *P* dient zum Verschluss von *A* während der Wägung. Die Kathode *K* besteht aus einem kleinen

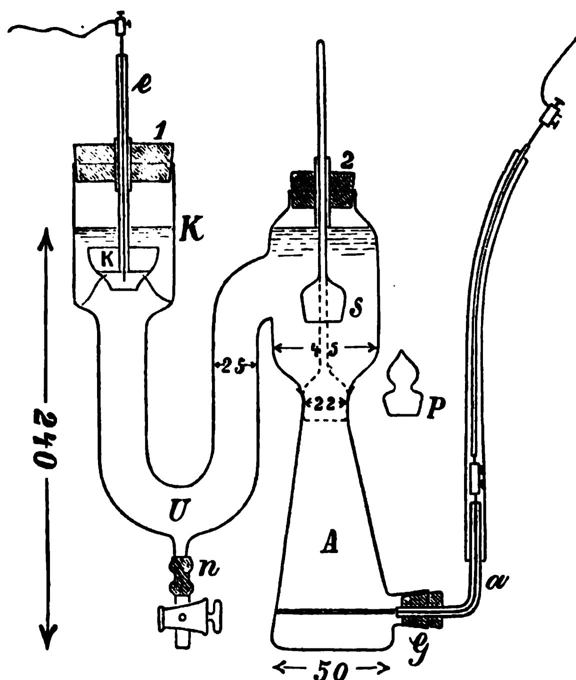


Fig. 23.

dreifüssigen Glasnapf, auf dessen Boden Quecksilber ruht, wenn das elektrolysirte Metall amalgambildend ist. Die Resultate sind in folgenden Tabellen vereinigt:

Elektrolyt	Verdünnung Liter/Mol	Ueberführungszahl des Kations	
HCl	32,34	0,823	Mittel aus je drei Versuchen.
„	49,06	0,828	
„	70,99	0,823	
„	80,20	0,827	
„	103,53	0,828	
„	111	0,825	
		Mittel 0,826	

Wie bei der Salzsäure ist bei den meisten Elektrolyten die Konzentration ohne Einfluss. Es sollen deshalb nur die Mittelwerthe mitgetheilt werden.

Elektrolyt	Untersuchtes Konzentrationsgebiet Liter/Mol	Anzahl der Versuche	Ueberführungszahl des Kations	
			Mittel	grösste Abweichung vom Mittelwerth
HNO_3	4,01 — 150,22	23	0,830	0,005
KCl	29,6 — 120	11	0,497	0,003
NaCl	28,1 — 116,6	12	0,396	0,002
KBr	29,2 — 93,8	9	0,496	0,003
KBr (25 % Alkohol)	14,6 — 90	10	0,502	0,006
KBr (50 % Alkohol)	15,2 — 28,3	6	0,501	0,007
NaBr	31 — 163	21	0,395	0,002
LiCl	3,96	3	0,300	0,003
„	8,02	3	0,312	0,003
„	16	3	0,316	0,003
„	31,9 — 120,2	18	0,330	0,005
$AgNO_3$	30 — 213,5	13	0,471	0,003
$BaCl_2$	60,16	3	0,543	0,001
„	119,5	3	0,548	0,002
„	179 — 348	9	0,553	0,001
$CdCl_2$	15,8 — 312,4	32	0,430	0,003
$CdBr_2$	2	3	0,218	0,003
„	4	3	0,350	0,003
„	8	3	0,399	0,003
„	12	3	0,423	0,003
„	16 — 300	33	0,430	0,004
CdJ_2	4	3	— 0,003	0,037
„	8	3	+ 0,075	0,013
„	12,4	2	0,223	0,012
„	16	3	0,281	0,007
„	24,4	2	0,343	0,001
„	32,2	3	0,381	0,007
„	48,3	3	0,407	0,002
„	63,8	3	0,427	0,005
„	80 — 300,4	16	0,443	0,007
$CdSO_4$	1 — 48	28	0,254 — 0,379 steigend	
$CuSO_4$	4,1	3	0,328	0,013
„	122	3	0,366	0,007
„	16 — 94,5	21	0,375	0,005

Dielektrische Leitfähigkeit.

Ueber das Maxwell'sche Gesetz $K = n^2$ in Bezug auf die Theorie des molekularen Baues der Körper handelt eine Abhandlung von A. Batschinski.[1] Der Raumerfüllungskoefficient

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 119—121.

der Materie u ist nach der **Mossotti'schen** Theorie der Dielektrika

$$u = \frac{K-1}{K+2},$$

worin K die Dielektricitätskonstante, und wenn $n^2 = K$ (n = Brechungsindex)

$$u = \frac{n^2-1}{n^2+2}.$$

In Wirklichkeit ist aber nur letzterer Ausdruck für alle Flüssigkeiten und Gase annehmbar, da K sehr oft ungleich n^2 ist; dann versagt die erste Formel. Verf. erklärt diesen Umstand folgendermaassen: $K-1/K+2$ ist in etwas allgemeinerem Sinne kein Raumerfüllungskoefficient, sondern kann demselben nur gleich gesetzt werden, wenn die Elektricität sich gleichmässig auf alle Partikel des Körpers vertheilt. Das kann aber nur der Fall sein, wenn die Partikel sich nicht berühren; sind sie zu einem Konglomerat vereinigt, so verhält sich dieses Konglomerat in elektrostatischer Beziehung wie eine Kugel von gleichem Radius, es muss dann $K > n^2$ sein. Dies dürfte bei der „molekularen Association“ der Fall sein, weshalb denn auch associirte Flüssigkeiten meistentheils die Beziehung $K > n^2$ zeigen. Hier giebt es aber wieder Ausnahmen, z. B. das nicht associirte Aceton mit $K = 22$, $n^2 = 1{,}85$; dies würde durch die Annahme erklärt werden, dass in solchen Flüssigkeiten in den Konglomeraten ausser Molekülen auch Atome, oder nur Atome vorhanden sind. Auch kommt es vor, dass associirte Flüssigkeiten die Beziehung $K = n^2$ innerhalb der Beobachtungsfehler aufweisen; da ist die Annahme zu machen, dass die (nicht nothwendig kugelförmigen) Moleküle so dicht gedrängt liegen, dass die Zwischenhohlräume sehr klein werden; dann wird $K - n^2$ sehr klein werden.

Eine Prüfung der Clausius-Mossotti'schen Formel an dem Modell eines Dielektrikums, nämlich an verschiedenen Quecksilbersalben, hat F. **Hlawati**[1] dadurch erbracht, dass er die Dielektricitätskonstante des reinen Fettes K', die der Salbe K und die relative Raumerfüllung der leitenden Theile v durch Wägung bestimmte. Die Beobachtungen sind mit der Formel

$$K = K' \frac{1+2v}{1-v}$$

in guter Uebereinstimmung. Ebenso wie die Dielektricitätskonstante, so steht auch der Brechungsindex mit der Konzentration einer

1) Wien. Ber. **110**. (2a) 454—484; Wien. Anz. **1901**. 104; Beibl. z. Wied. Ann. d. Phys. **26**. 281.

Lösung in einer der Clausius-Mossotti'sche Formel entsprechenden Beziehung.

T. Zietkowski bestimmte, um die Clausius-Mossotti'sche Formel zu prüfen, Dichte, Brechungsindex und Dielektricitätskonstanten von verschiedenen Sorten von Paraffinen (Ueber den Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf die Clausius-Mossotti'sche Konstante.[1]) Die Dielektricitätskonstanten wurden nach der Kondensatormethode bestimmt. Die Dielektricitätskonstante des festen Paraffins bei 18° ergab sich im Mittel zu 2,137 (zwischen 2,105 und 2,165 für die verschiedenen Sorten), des flüssigen Paraffins zu 2,012 (zwischen 2,004 und 2,016) bei 96°. Die verschiedenen Sorten differiren also verhältnissmässig wenig. Die auseinandergehenden Resultate verschiedener Forscher scheinen also durch die Verschiedenheit der Methoden verursacht zu sein. Der Brechungsindex für Natriumlicht für festes Paraffin ergab sich zu 1,5, derjenigen für flüssiges bei 97° zu 1,42. Die Quadrate der beiden Werthe sind 2,25 res. 2,01, Werthe, die mit den Dielektricitätskonstanten ziemlich übereinstimmen. Die Clausius-Mossotti'sche Konstante scheint vom Aggregatzustand und der Temperatur abhängig zu sein, doch ist die Abweichung von der Konstanz nicht sehr gross.

Eine Arbeit von K. Bädecker: Experimental-Untersuchungen über die Dielektricitätskonstante einiger Gase und Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur[2] ist bereits im vorigen Jahre nach der Dissertation gleichen Inhaltes besprochen worden.[3]

Eine Beziehung zwischen der Konstitution einiger Körper der Pyridin- und Piperidinreihe mit ihren Dielektricitätskonstanten fand R. Ladenburg.[4] Er benutzte die Drude'sche Methode, weil ihm nur kleine Mengen der Flüssigkeiten zu Gebote standen, musste deshalb aber mit Fehlern bis zu 2 % rechnen. Verf. theilt die D. E. von 18 Körpern mit. Die Tabelle zeigt deutlich einen Zusammenhang der D. E. mit der Konstitution, indem die Körper mit substituirten H-Atomen eine niedrigere D. E. zeigen als die Ausgangskörper. Die Abnahme wächst mit der Anzahl der C-Atome im eingeführten Alkyl und mit der Zahl der ersetzten H-Atome, während sie mit dem Abstande des Alkyls vom N-Atom

1) Diss. Freiburg-Schweiz.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 305—335.

3) Jahrb. **7**. 158.

4) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 815—817.

eine geringere wird, so dass die am N eingeführten Alkyle die grösste Abnahme veranlassen. Es hat, unter Berücksichtigung von 1 bis 2% Fehler, die Einführung einer CH_3-Gruppe in α-Stellung dieselbe Wirkung, ob eine CH_3-Gruppe schon vorhanden ist oder nicht, und es verhält sich annähernd die Abnahme, die man durch die Einführung von CH_3 erhält, zu der, die man durch die Einführung von C_2H_5, zu der, die man durch die Einführung von C_3H_7 erhält, ebenso, wenn diese Einführung in α-Stellung geschieht, als wenn sie in β-Stellung oder als wenn sie am N selbst geschieht.

F. Harms[1] hat die anomale Absorption elektrischer Schwingungen bis 10 m Wellenlänge durch Alkohole, die sich bei der Verwendung schneller Schwingungen in der Brückenkombination (Nernst[2]) störend bemerkbar macht, durch calorimetrische Messungen zu ermitteln gesucht. Die anomale Absorption muss sich durch eine Erwärmung der von den Schwingungen durchsetzten Flüssigkeit verrathen, die sich der durch den Widerstand verursachten Joule'schen Wärme addirt. Die anomale Absorption lässt sich also als Vergrösserung der Leitfähigkeit auffassen. Die Aenderung dieser scheinbaren Leitfähigkeit mit der Schwingungszahl lässt sich nun theoretisch berechnen (die Art der Berechnung lässt sich im Auszuge nicht wiedergeben), und es stimmten die Versuchsresultate annähernd mit der Rechnung. Aus der so bestimmten Leitfähigkeit lässt sich der Absorptionsindex der anomalen Absorption der Grössenordnung nach in Uebereinstimmung mit den von Drude gemessenen Werthen berechnen.

Die von v. Schweidler[3] beobachteten Abweichungen der Dielektrika vom Ohm'schen Gesetz sind, wie E. Warburg[4] in einer Bemerkung zu der Schweidler'schen Arbeit mittheilt, bereits früher von Warburg gefunden und auf elektrolytische Beimengungen zurückgeführt worden. Dieselben lassen sich „elektrisch reinigen", und gehorchen dann dem Ohm'schen Gesetz, wie M. Reich[5] bewiesen hat.

E. von Schweidler veröffentlicht in einer gleichlautenden Arbeit (Ueber das Verhalten flüssiger Dielektrika beim Durchgange eines elektrischen Stomes)[6] einige weitere Messungen, besonders an Petroleum. Er fand, dass geringe Verun-

1) Diss. Göttingen 1901.
2) Jahrb. 4. 29.
3) Jahrb. 7. 155.
4) Ann. d. Physik 4. 648.
5) Diss. Berl. 1900.
6) Ann. d. Physik 5. 483—486.

reinigungen einen enormen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben können, und schliesst sich obiger Erklärung von Warburg an. Einige Zahlen sind (Leitfähigkeit in Ω^{-1} cm^{-1}):

Toluol	6×10^{-13}	Petroleum	3×10^{-13}
Benzol	$2-3\times10^{-13}$	Benzin	3×10^{-15}
„ destillirt	6×10^{-14}	Hexan	4×10^{-16}

W. G. Hormell[1] bestimmte die Dielektricitätskonstanten von Paraffinen mit einem Apparat, der demjenigen von Drude ähnlich ist, bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Wellenlängen. So stieg die Dielektricitätskonstante eines Paraffins zwischen 79 und 18° (also mit fallender Temperatur) von 2,09 bis 2,19, während die Dichte von 0,764 auf 0,908 stieg. Die Abhängigkeit der D. E. von der Wellenlänge λ zeigt folgende Reihe, die an Paraffin von dem Schmelzpunkt 50,2° und der Dichte 0,905 erhalten ist.

λ =	81,7 cm	61,3 cm	41,7 cm	0,00005896 cm
D. E. =	2,18	2,22	2,26	2,3808

Eine von Cauchy angegebene Formel zur Berechnung des Brechungsindex für unendlich lange Wellen aus den Indices für kürzere Wellen stimmt mit den Zahlen des Verfassers nicht.

Dielektricitätskonstanten von Nitrilen bestimmte H. Schlundt.[2] Nach den Versuchen von Dutoit und Friderich,[3] Kahlenberg und Lincoln[4] und Lincoln[5] ertheilen einige Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril und Benzonitril den in ihnen gelösten Salzen eine erhebliche Leitfähigkeit, Acetonitril z. B. dem Silbernitrat eine grössere als Wasser, so dass man nach der Nernst-Thomson-schen Regel über den Zusammenhang zwischen Dissociationskraft und Dielektricitätskonstanten auf eine hohe Dielektricitätskonstante dieser Nitrile schliessen muss. Für Benzonitril fand Drude 26,0 bei 21°, die anderen Nitrile untersuchte Verf. nach der Drude'schen Methode.[6] Ausser Aethyläther, Chloroform, Aethylbenzoat, Salicylaldehyd, Benzonitril und Nitrobenzol, die gleiche Werthe ergaben, wie Drude gefunden hat, wurden folgende Stoffe bestimmt. Die in Klammern mitgetheilten Zahlen sind von Drude (Benzonitril und Benzylcyanid) und von Turner (Chinolin) gefunden.

1) Journ. of Science **162**. 433—446.
2) Journ. of physic. Chem. 5. 157—169.
3) Jahrb. 5. 65.
4) Jahrb. **6**. 68.
5) Jahrb. **6**. 72.
6) Jahrb. 4. 99.

	t°	Dielektricitätskonstante Luft = 1
Cyanwasserstoffsäure HCN	21	95
Acetonitril CH_3CN	21	36,4
Propionitril C_2H_5CN	22	26,5
Butyronitril C_3H_7CN	21	20,3
Isopropylcyanid $(CH_3)_2CHCN$	24	20,4
n-Valeronitril C_4H_9CN	21	17,4
Isobutylcyanid $(CH_3)_2CHCH_2CN$	22	17,95
Capronitril $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CN$	22	15,5
Benzonitril C_6H_5CN	21	26,0 (26,0)
Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$	21	14,9 (15,0)
o-Toluolnitril $C_6H_4<^{CH_3}_{CN}$	23	18,4
Pyridin C_5H_5N	21	12,4
Chinolin C_9H_7N	21	8,8 (8,9)

Dass Ersatz eines Wasserstoffatoms durch CH_3 in den organischen Verbindungen ein Sinken der Dielektricitätskonstanten zur Folge hat, ist bekannt (vgl. S. 188), doch ist die Fig. 24 in dieser Beziehung so lehrreich, dass ihre Wiedergabe gerechtfertigt erscheint. Die Drudeschen Werthe für Alkohole sind mit schnellen Schwingungen gewonnen. Bei Benutzung langsamer Schwingungen verläuft die Kurve für Alkohole von C_2H_5OH ab fast gleich mit der Kurve der Nitrile; da letztere keine oder geringe Absorption aufweisen, werden ihre Dielektricitätskonstanten wahrscheinlich bei schnellen und langsamen Schwingungen gleich gefunden werden.

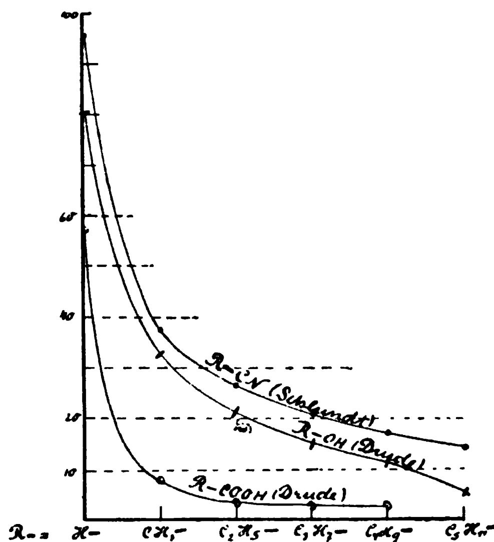


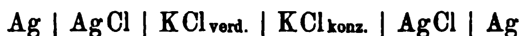
Fig. 24.

Elektrische Energie.

Theorie der Stromerzeugung.

Nernst'sche Formel. — Wie wir Seite 102—108 erwähnten, ist die Nernst'sche Formel im Berichtsjahre infolge einer kritisirenden Arbeit von Arrhenius einer gründlichen Besprechung unterworfen worden. Gleichzeitig gab eine Arbeit von Lehfeldt, über die wir im Vorjahre berichteten,[1] ebenfalls Anlass zu einer Kontroverse über den Gültigkeitsbereich der Nernst'schen Formel.

S. Arrhenius[2] hält die Nernst'sche Formel für nicht genau genug, um mit ihrer Hülfe die Konzentrationen der Ionen so genau zu ermitteln, dass man mit ihnen das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz prüfen könne (s. S. 103). Verf. leitet mit Hülfe eines Kreisprozesses eine neue Formel ab. Schickt man durch das System


$$Ag \mid AgCl \mid KCl_{\text{verd.}} \mid KCl_{\text{konz.}} \mid AgCl \mid Ag$$

von rechts nach links die Elektricitätsmenge $\varepsilon = 96600$ Coul., so wird links ein Mol AgCl zu Ag reduzirt, und rechts ein Mol Ag zu AgCl oxydirt, zweitens wächst die Konzentration der linken Lösung um m Mol KCl, wo m die Ueberführungszahl des Kations bezeichnet, und die Konzentration der rechten Lösung fällt um ebensoviel. Sind die Konzentrationen unendlich wenig von einander verschieden, so wird dabei die elektrische Arbeit aufgewendet

$$dA = \varepsilon dV.$$

Transportirt man gegen den osmotischen Druck π von rechts nach links so viel Lösungsmittel, wie m Mol gelösten Stoffes bei der Konzentration c entsprachen, so ist der anfängliche Zustand wieder hergestellt. Zu diesem Transport ist die osmotische Arbeit

$$dA = \frac{m}{c} d\pi$$

nöthig. Arrhenius führt nun die Gasgesetze ein,

$$RT \cdot c \cdot i = \pi,$$
$$d\pi = RT(cdi + idc),$$

worin i der van't Hoff'sche Faktor ist: $i = 1 + \alpha$, α Dissociationsgrad. Daraus ergiebt sich dann für die Potentialdifferenz V

1) Jahrb. 7. 165.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 28—40.

$$dV = \frac{m \cdot R \cdot T}{c \cdot \varepsilon}(cdi + idc)$$

$$dV = \frac{m}{\varepsilon} \cdot R \cdot T\left(di + i\frac{dc}{c}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Die Gleichung (1) würde dann von c_1 bis c_2 zu integriren sein, um die Potentialdifferenz einer Konzentrationskette mit den Konzentrationen c_1 und c_2 zu erhalten. Diese Gleichung stellt Arrhenius nun als die „exaktere“ der „inexakten“ Nernst'schen Formel gegenüber. Nennen wir c' die Ionen- und c die Gesammtkonzentration, so ist für binäre Elektrolyte

$$ic = c + c'$$

und $\pi = RT(c + c')$

$d\pi = RTd(c + c')$ also

$$dV = \frac{m \cdot RT}{c \cdot \varepsilon} d(c + c') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

Wenn man nun einmal die Gasgesetze anwendet, so muss man auch das Massenwirkungsgesetz anwenden können, welches sich aus jenen ableiten lässt:

$$c'^2 = \text{const.}(c - c').$$

Durch Differentiation erhält man daraus

$$d(c + c') = \frac{2c \cdot dc'}{c'}$$

und dies in Gleichung 1a eingesetzt

$$dV = \frac{2 \cdot m \cdot R \cdot T}{\varepsilon} \cdot \frac{dc'}{c'},$$

die Nernst'sche Formel. Es ist somit die Absicht Arrhenius', die Nernst'sche Formel durch eine exaktere zu ersetzen, nicht gelungen.

Gegen diese Arbeit und gleichzeitig gegen die Arbeit von Lehfeldt[1] wendet sich zunächst H. J. S. Sand.[2] (Thermodynamische Bemerkungen im Anschluss an die Arbeit des Herrn R. A. Lehfeldt: „Elektromotorische Kraft“ etc., und die Arbeit des Herrn Hans Jahn „Ueber den Dissociationsgrad“ etc.). Zunächst betont Sand, dass man mit Hülfe der Thermodynamik ohne Einführung von Hülfshypothesen niemals etwas über die Konstitution der Körper erfahren kann, dass die Einführung

1) Jahrb. 7. 165.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 36. 499—507.

von Hülfshypothesen aber solange unbedenklich bleibt, als man sie konsequent anwendet und stets im Auge behält, dass man für die Aenderung der freien Energie stets dasselbe erhalten muss, ob man sie anwendet oder nicht. Das ist nun bei der Ableitung der Nernst'schen Gleichung der Fall, die ja bekanntlich mit der Ionenhypothese operirt.

Denkt man sich durch eine Kette

$$\text{Metall}\,|\,\text{Lösung der Konzentration I} \xrightarrow{\quad} \text{Lösung der Konzentration II}\,|\,\text{Metall}$$

so viel Strom geschickt, dass dM Metall umgesetzt wird, also $\varepsilon \cdot dM = 96600 \cdot dM$ Coulombs, so ist, wenn E die E. M. K. ist, die Arbeit

$$dA = E \cdot \varepsilon \cdot dM \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

Dabei wird $n_a dM$-Aequivalent Salz von rechts nach links transportirt, wenn n_a die Ueberführungszahl des Anions ist. Da der Transport fester Stoffe nicht mit Arbeitsleistung verbunden ist, kann man den Prozess dadurch wieder rückgängig machen, dass man das Salz zurücktransportirt. Ist S_1 die Arbeit, um festes Salz auf die Konzentration I zu bringen, S_2 diejenige auf die Konzentration II (die aufzuwendende Arbeit ist negativ), so ist die Arbeit

$$dA = (S_1 - S_2) dM \cdot n_a \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

Aus 3 und 4 ergiebt sich

$$E \cdot \varepsilon \cdot dM = (S_1 - S_2) dM n_a$$

$$E = \frac{n_a}{\varepsilon}(S_1 - S_2) \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

Benutzt man die Ionentheorie und nennt $K_1 dM$ die Arbeit, um dM-Kationen aus dem festen Salz in den Zustand der Lösung I, $K_2 dM$, um sie in den Zustand der Lösung II zu bringen, und $A_1 dM$ resp. $A_2 dM$ die analogen Arbeitswerthe für das Anion, so muss, da der Ausgang bei beiden das feste Salz ist,

$$(K_1 - K_2 + A_1 - A_2) dM = (S_1 - S_2) dM$$

sein. Zwecks Vereinfachung führen wir ein: $K_1 - K_2 = K_{12}$, $A_1 - A_2 = A_{12}$, $S_1 - S_2 = S_{12}$, $S_{12} = - S_{21}$ etc.; es ist dann die Gleichung

$$K_{12} + A_{12} = S_{12} \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

ein Ausdruck des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes, wie aus der Ableitung hervorgeht, und ist unabhängig von dem Ausgangszustand des Salzes. Die Nernst'sche Deduktion ist folgende: dM Aequivalente Metall lösen sich von der Anode und werden in Kationen verwandelt. Nehmen wir als Ausgangszustand für die Kationen jetzt das feste Metall, so ist die Arbeit $K_1 dM$. Dann wandern $(1 - n_a)\, dM$ Kationen zur Kathode, Arbeit $(1 - n_a)\, dM \cdot K_{21}$. dM-Kationen fallen an der

Kathode aus, Arbeit $-K_2 dM$; und schliesslich gehen n_a-Anionen von der Konzentration II zur Konzentration I, Arbeit $A_{12} \cdot n_a \cdot dM$. Totale Arbeit

$$dA = (K_1 - (1 - n_a) K_{12} - K_2 + n_a A_{12}) dM,$$

und unter Berücksichtigung von 6 ergiebt sich die Gleichung 4

$$dA = S_{12} \cdot n_a \cdot dM.$$

Wir kommen also nach Lehfeldt's und Nernst's Betrachtungsweise zu demselben Ausdruck, selbstverständlich nicht ohne Anwendung der sich aus der Nernst'schen Betrachtungsweise nothwendig ergebenden Beziehung 6, dem Ostwald'schen Gesetz. Deshalb muss auch nothwendiger Weise die Lehfeldt'sche Gleichung 1 von Seite 166 des vorigen Jahrbuches in die Nernst'sche übergehen, wenn man die Dissociationsisotherme einführt, worauf ja übrigens auch schon Krüger hingewiesen hatte.[1] Aus dem Satz, dass es gleichgültig ist, ob man Wasser von Lösung I nach Lösung II transportirt oder die entsprechende Menge Salz von II nach I, wenn nur der Endzustand derselbe wird, ergiebt sich

$$-S_{12} = \int_2^1 \frac{\omega}{\sigma} d\left(\frac{p}{\omega}\right),$$

worin ω die Menge Wasser, σ die Menge Salz pro Volumeinheit Lösung und p der osmotische Druck ist, oder unter der Voraussetzung der Konstanz von ω, was für verdünnte Lösungen richtig ist,

$$-S_{12} = \int_2^1 \frac{dp}{\sigma}.$$

Aus dieser Gleichung, vereint mit 5, ergiebt sich die von Lehfeldt ebenfalls aufgestellte Beziehung[2]

$$E = \frac{n_a}{\varepsilon} \int_1^2 \frac{dp}{\sigma}.$$

Verf. geht nun auf die Messungen Jahns[3] ein. Aus denselben kann man nur einen Schluss auf den gesammten osmotischen Druck, nicht auf den der einzelnen Ionen ziehen. Es ergiebt sich daraus, dass die S-Werthe sich dem Ostwald'schen Gesetz fügen; ob die von Jahn berechneten Dissociationsgrade eine physikalische Bedeutung haben, muss als unerwiesen erklärt werden.

Durch diese Arbeit von Sand und durch das S. 102 ff. Gesagte ist der Arrhenius'sche Einwurf schon vollkommen erledigt. Der

1) Jahrb. 7. 167.

2) Ib. 7. dritte Gleichung auf S. 166.

3) Ib. 7. 98.

Wichtigkeit des Gegenstandes wegen müssen wir aber die anderen zu dieser Polemik gehörigen Veröffentlichungen noch kurz besprechen, da die Polemik zur Klarstellung der ganzen Angelegenheit viel beigetragen hat.

H. Jahn (Ueber die Nernst'schen Formeln zur Berechnung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationselementen; eine Erwiderung an Herrn Arrhenius)[1] wendet sich zunächst gegen die Korrektion, die Arrhenius an der Nernstschen Formel deswegen anbringt, weil „die Ionen, welche von dem Strom von einer Lösung in die andere hinübertransportirt werden", als solche nur in ausserordentlich verdünnten Lösungen bestehen bleiben. Diese Korrektion würde die Nernst'sche Formel nur ungenauer machen, da dieser Prozess bei der Berechnung der E. M. K. nicht in Betracht kommt. Dann wird aus der Arrheniusschen Formel die Nernst'sche abgeleitet (s. S. 193) Auch aus der Helmholtz'schen Formel, die die E. M. K. aus dem Dampfdruck berechnet, lässt sich unter Anwendung des Raoult-van't-Hoff'schen Gesetzes und der Dissociationsisotherme die Nernst'sche Formel ableiten. Schliesslich wendet sich Jahn gegen die von Arrhenius vertheidigte Formel $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$, deren Richtigkeit unter allen Umständen anzuzweifeln sei.

W. Nernst zeigt (Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Arrhenius),[2] dass man auf mehreren Wegen zu derselben, der Nernst'schen Formel, gelangt, wenn man von den Prämissen

$$\pi \cdot v = iRT; \quad i = 1 + \alpha; \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

ausgeht, welche zugleich die Gültigkeit des Ostwaldt'schen Gesetzes einschliessen:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Letzteres geht nämlich aus dem von van't Hoff angegebenen Kreisprozess, und zwar der Gleichung

$$2RT\frac{d(\alpha c)}{\alpha c} = RT\frac{d(1-\alpha)c}{(1-\alpha)c} \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

durch Integration hervor. c ist die Konzentration des Salzes, α der Dissociationsgrad, π der osmotische Druck und v das Volumen. In einer Konzentrationskette mit den Konzentrationen c und $c + dc$ an

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 36. 453—460.

2) Ib. 36. 596—602.

den Elektroden beruht die Arbeit auf der Ueberführung von $1-n_\alpha$ Mol des (einwerthigen) Salzes von c auf $c+dc$ (n_α ist die Ueberführungszahl), woraus sich sofort ergiebt:

$$dV = (1+\alpha)(1-n_\alpha)\cdot RT\frac{d[c(1+\alpha)]}{c(1+\alpha)} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Transport mittels einer halbdurchlässigen Membran, wo also nur mit den Ionen gerechnet wird, ergiebt

$$dV = 2RT(1-n_\alpha)\frac{d(c\alpha)}{c\alpha} \cdot \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Transportirt man das nichtdissociirte Salz von der einen Elektrode zur anderen, so ergiebt sich

$$dV = RT(1-n_\alpha)\frac{d[c(1-\alpha)]}{c(1-\alpha)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Man sieht sofort, dass Gleichung 10 und 11 mit Hülfe von Gleichung 8 identisch werden. Die Identität von 9 und 10 deckt sich mit der Gültigkeit der Gleichung

$$(\alpha-\alpha^2)dc + (2-\alpha)cd\alpha = 0,$$

die durch die Differentiation von Gleichung 7 erhalten wird. Gleichung 10 wird unexakt, wenn die Gasgesetze für die Ionen nicht gelten, 11, wenn sie für die undissociirten Moleküle nicht gelten, und in beiden Fällen wird die von Arrhenius bevorzugte Gleichung 9 unexakt, welch letztere also nicht den von Arrhenius für sie beanspruchten Vorzug besitzt, von der Gültigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes unabhängig zu sein. Bewahrheitet sich der von Hausrat[1] gefundene Satz, dass durch die Anwesenheit von Ionen der osmotische Druck der undissociirten Moleküle anomal beeinflusst wird, so bleibt nur die alte Nernst'sche Formel, nämlich Gleichung 10, exakt gültig.

R. A. Lehfeldt weist noch einmal darauf hin (Ueber Herrn Jahns Messungen der E. M. K. von Konzentrationsketten),[2] dass man die Nernst'sche Formel nicht benutzen darf, um die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktion der Ionenspaltung zu beweisen, da in der Formel das Massenwirkungsgesetz enthalten ist. Er stellt eine empirische Formel auf, und findet daraus für die Dissociationsgrade Zahlen, die grösser sind als die aus der Leitfähigkeit gefundenen, während Jahn aus den Potentialmessungen

---

1) Dissert. Göttingen 1901.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. 308—314.

kleinere Werthe fand. Schlüsse auf die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes lassen sich aus diesen Zahlen jedenfalls nicht ziehen. Es ist möglich, dass es gilt, und dass die scheinbaren Abweichungen dadurch hervorgerufen werden, dass das Boyle'sche Gesetz auch für geringe Konzentrationen nicht mehr exakt gilt.

S. Arrhenius (Zur Berechnungsweise des Dissociationsgrades starker Elektrolyte II.)[1] hält daran fest, dass seine Gleichung, die er im Anschluss an die Helmholtz'sche Behandlungsweise abgeleitet habe, exakt sei und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nicht voraussetzte. Auf den Einwand von Nernst, der oben durch Formeln präcisirt ist, dass in Arrhenius' Ableitung seiner Formel Voraussetzungen gemacht sind, die die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bedingen, geht der Verf. nicht ein, sondern verlegt den Schwerpunkt der Polemik auf die Frage, ob der aus Gefrierpunktsmessungen gewonnene van't Hoff'sche Faktor i gleich dem aus den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen zu setzen ist, d. h. ob

$$i = 1 + \alpha; \ \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

ist. Er zeigt, dass dies für die Salze HCl, NaCl, KCl innerhalb der Versuchsfehler der Fall ist, solange man sich in gewissen Grenzen der Konzentration hält, dass für grössere Konzentrationen aber Abweichungen vorhanden sind. Für grössere Konzentrationsgebiete kann man mit Vortheil die Gleichung

$$i = (1 + (n-1)\alpha)(1 + KC)$$

anwenden, in der C die Konzentration in Mol, K eine (positive) Konstante und n die Anzahl Ionen pro Molekel ist; z. B. ist sie anwendbar für $ZnCl_2$, LiCl, NaCl, $MgCl_2$, $CuCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$. Beide Gleichungen setzen aber die Gültigkeit der Gasgesetze voraus, denn ohne diese, d. h. ohne die Gültigkeit der Avogadro'schen Regel, kann man α und i überhaupt nicht in Beziehung mit einander bringen.

H. Jahn (Ueber den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociirter Elektrolyte)[2] findet in einer neuen Durchrechnung der vorliegenden Zahlen durchaus nicht überall die gute Uebereinstimmung zwischen i und $1 + \alpha$, und stellt eine neue Dissociationsisotherme auf, die die gegenseitige Beeinflussung der Ionen berücksichtigt (vgl. S. 107). Die Gleichung lautet:

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. 315—322.
2) Ib. **37**. 490—503.

$$\frac{c'^2}{c-c'}\cdot\lambda^{-c'}=k$$

(c die Gesammt- und c' die Ionenkonzentration), worin λ der Wechselwirkung der freien Ionen auf einander Rechnung trägt und für jeden einzelnen Elektrolyten bestimmt werden muss. Die Konstanz der K-Werthe, die sich aus den Gefrierpunktsmessungen von Loomis und Hausrat zu ergeben scheinen, ist aber nicht beweisend; denn wenn man aus Gefrierpunktsmessungen die Ionenkonzentration berechnet, so liegt darin schon die Voraussetzung der Gültigkeit der Gasgesetze (Berichtigung[1] zu obiger Arbeit).

Jahn führt seine Dissociationsisotherme in die Nernst'sche Formel ein. Er benutzt für die Umrechnung die Formel von Arrhenius, und erhält

$$dE=\frac{(1-n_a)RT}{\varepsilon}\left[\frac{2dc'}{c'}-\frac{c-c'}{c}\log\lambda dC\right].$$

Ist $c=c'$, d. h. ist vollständige Dissociation vorhanden, so geht die Formel in die bekannte Nernst'sche Formel über. Diese kleine Inkorrektheit der Nernst'schen Formel ist aber bei Konzentrationen, wie sie Verf. in seinen vorjährigen Untersuchungen anwendete, so klein, dass sie nicht die grossen Abweichungen erklären kann, die zwischen den beobachteten und den mit Hülfe der Gleichung $\alpha=\Lambda/\Lambda_\infty$ berechneten E. M. K.-Werthen vorhanden sind.

Das Resultat der Diskussion ist, dass die Prüfung der Dissociationsisotherme zur Zeit für starke Elektrolyte nicht durchführbar ist, weil es kein einwandfreies Mittel giebt, die Ionenkonzentration kennen zu lernen.

W. Nernst weist in einer Arbeit Zur Theorie der Lösungen[2] noch einmal nach, dass Arrhenius sich in der Polemik im Kreise bewegt habe, insofern er die Anwendung der Gasgesetze auf die Berechnung elektromotorischer Kräfte verwirft, aber Voraussetzungen macht, in denen die Gasgesetze implicite enthalten sind.

Sodann giebt er einen Weg an, auf dem man ohne jede Vernachlässigung und ohne Voraussetzungen zu einer Theorie der Lösungen, die das Lösungsmittel noch in starkem Ueberschuss enthalten, gelangen kann. Vor allem sieht Nernst auch von der Jahn'schen Voraussetzung ab, dass die Störung gegenüber dem Massenwirkungsgesetz nur durch die Wechselwirkung der Ionen auf einander, nicht

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. 125—126.
2) Ib. **38**. 487—500.

auch durch Wirkung der Ionen auf die undissociirten Moleküle verursacht sein kann. — Denkt man sich in einer Lösung eine Anzahl von Molekülen, so gehorchten sie, wenn sie sich nicht gegenseitig beeinflussen, dem Dalton'schen Gesetz

$$\pi_1 = A_1 c_1, \ \pi_2 = A_2 c_2, \ \pi_3 = A_3 c_3 \ldots\ldots$$

worin π die Dampfdrucke, A Proportionalitätsfaktoren und c die Konzentrationen der Moleküle bedeuten. Beeinflussen sich die Moleküle aber, d. h. verlieren die Gasgesetze ihre Gültigkeit, so wird in erster Annäherung sein

$$\pi_1 = A_1 c_1 (1 + \alpha_1 c_1 + \alpha_{12} c_2 + \alpha_{13} c_3 \ldots\ldots)$$

oder $\pi_1 = A_1 c_1 e^{\alpha_1 c_1 + \alpha_{12} c_2 + \alpha_{13} c_3 \ldots\ldots}$

und ferner

$$\left.\begin{array}{l} \pi_2 = A_2 c_2 e^{\alpha_2 c_2 + \alpha_{21} c_1 + \alpha_{23} c_3 \ldots\ldots} \\ \pi_3 = A_3 c_3 e^{\alpha_3 c_3 + \alpha_{31} c_1 + \alpha_{32} c_2 \ldots\ldots} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \ldots\ldots \quad (12)$$

Aus diesen grundlegenden Gleichungen lassen sich nun eine Reihe von Gesetzen exakt ableiten. So ergiebt sich z. B. für das Verhältniss des Wasserdampfdruckes p einer Lösung zu dem des reinen Wassers p_0 für eine drei Molekülgattungen enthaltende Lösung:

$$\ln \frac{p_0}{p} = c_1 + \frac{\alpha_1}{2} c_1^2 + c_2 + \frac{\alpha_2}{2} c_2^2 + c_3 + \frac{\alpha_3}{2} c_3^2 + \alpha_{12} c_1 c_2 + \alpha_{23} c_2 c_3 + \alpha_{13} c_1 c_3 \ldots\ldots \quad (13)$$

α_1, α_2 und α_3 tragen der gegenseitigen Wechselwirkung gleichartiger, α_{12}, α_{23} etc. der gegenseitigen Wechselwirkung verschiedener Moleküle auf einander Rechnung. Sind die drei Molekülgattungen z. B. ein Salz (c_1) und seine beiden Ionenarten (c_2 und c_3) so vereinfacht sich die Gleichung, weil

$$c_2 = c_3, \ \pi_2 = \pi_3, \ A_2 = A_3, \ \alpha_2 = \alpha_3 \text{ und } \alpha_{12} = \alpha_{13}$$

ist. — Für den osmotischen Druck ergiebt sich die Gleichung

$$P = \frac{S}{M_0} RT \ln \frac{p_0}{p} \ldots\ldots \quad (14),$$

worin $\frac{\ ^0}{p}$ aus Gleichung (13) folgt, S das spezifische Gewicht des reinen Lösungsmittels und M_0 sein Molekulargewicht im Gaszustande ist. — Die Gefrierpunktserniedrigung t berechnet sich aus der Gleichung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{t\varrho}{R \cdot TT_0} \left(1 - \frac{c_1 - c_2}{2} \frac{T_0}{\varrho} \frac{t}{T}\right) \ldots \quad (15),$$

worin ϱ die Schmelzwärme ist, T_0 der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, $T = T_0 - t$ derjenige der Lösung, $c_1 - c_2$ die Differenz der

spezifischen Wärmen von flüssigem und festem Lösungsmittel. Für einen binären Elektrolyten lautet die Gleichung:

$$\frac{t\varrho}{RT_0^2} = c_1 + 2c_2 + \frac{\alpha_1}{2}c_1^2 + 2\alpha_{12}c_1c_2 + c_2^2(\alpha_2 + \alpha_{23}).$$

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung lautet:

$$\frac{\pi_2^2}{\pi_1} = \text{konst.},$$

also:
$$\frac{c_2^2}{c_1} \cdot e^{2c_2(\alpha_2 + \alpha_{23} - \alpha_{12}) + c_1(2\alpha_{12} - \alpha_1)} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Nimmt man an, dass die Wechselwirkung nur zwischen den Ionen stattfindet, dass also α_1, α_{12}, α_{13} etwa $=0$ sind, so ergiebt sich die von Jahn aufgestellte Formel (S. 107).

Die elektromotorische Kraft berechnet sich folgendermaassen. Die Arbeit, um einen Elektrolyten, dessen elektrisch neutrale Moleküle den Dampfdruck π_1 besitzen mögen, von einer Lösung zur andern zu befördern, ist

$$A = RT \ln \frac{\pi_1'}{\pi_1''} = 2RT \ln \frac{\pi_2'}{\pi_2''},$$

wenn π_2 die Dampfdrucke der Ionen sind. Die E. M. K. einer Konzentrationskette ohne Ueberführung ist gleich jener Arbeit, wenn sie ein Aequivalent überführt; führen wir Gleichung (12) ein, so ist

$$E = RT\left[\ln \frac{c_1'}{c_1''} + \alpha_1(c_1' - c_2') + 2\alpha_{12}(c_2' - c_2'')\right] . \quad . \quad (17)$$

$$= 2RT\left[\ln \frac{c_2'}{c_2''} + (\alpha_2 - \alpha_{23})(c_2' - c_2'') + \alpha_{12}(c_1' - c_1'')\right],$$

wo R die „elektrolytische Gaskonstante“, $0{,}861 \times 10^{-4}$ ist, wenn E in Volt ausgedrückt werden soll. Gelten für die Ionen die Gasgesetze, so dass $\alpha_2 = \alpha_{23} = \alpha_{12} = 0$ ist, so erhält man die Nernst'sche Formel

$$E = 2RT \ln \frac{c_2'}{c_2''}.$$

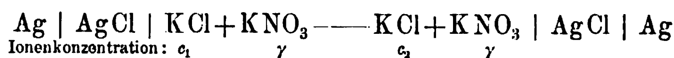
Die Gültigkeit der Gasgesetze für die Moleküle ist für diese Gleichung gleichgültig, nicht aber für das Massenwirkungsgesetz (Gleichung 16), so dass Jahns Bemerkung, „dass die Nernst'sche Formel mit der Dissociationsisotherme steht und fällt“, unzutreffend ist. Jahns Gleichung von S. 199 ist mit obiger Formel 17 nicht in Uebereinstimmung, weil Jahn von der Formel Arrhenius ausgeht, diese aber das Massenwirkungsgesetz in seiner unkorrigirten Gestalt enthält. — Verf. leitet im Weiteren die Formeln für die Verdünnungs-

wärme und der Löslichkeit ab und bespricht das thermodynamische Potential vom Standpunkt der Gleichung 12 aus.

Flüssigkeitsketten. — O. Sackur hat in einer Untersuchung Über den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten[1] die von Abegg und Bose aufgestellte[2] Gleichung geprüft. Grenzen zwei Lösungen desselben Elektrolyten KA von den Konzentrationen c_1 und c_2 aneinander und enthalten beide ein gleichioniges Salz KA' in der gleichen Konzentration γ, so ist die Potentialdifferenz an der Berührung der Lösungen

$$\varphi = -\frac{RT}{\varepsilon}\frac{u-v}{u+v}\ln\frac{c_1+\gamma\frac{u+v'}{u+v}}{c_2+\gamma\frac{u+v'}{u+v}},$$

worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, $\varepsilon = 96600$ Coulombs, u die Beweglichkeit des Kations K, und v und v' die der Anionen A und A' sind. Ist $\gamma = 0$, so geht die Gleichung in die bekannte Nernst'sche Formel über, ist $\gamma = \infty$, so wird $\varphi = 0$. Sackur leitet die Formel auf einem rein thermodynamischen Wege ab. Da aber bei der Integration γ als konstant vorausgesetzt wird, was nicht der Fall ist (Nachtrag zu der Abhandlung etc.[3]), kann die so gewonnene Gleichung auch nur als eine Näherungsformel, und zwar eine sehr brauchbare, wenn v und v' nicht zu sehr von einander verschieden sind, angesehen werden. Die Messungen wurden nun folgendermaassen ausgeführt. Zunächst wurde die E. M. K. von Ketten



$$\underset{\text{Ionenkonzentration:}\ c_1\quad\gamma}{\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{KCl}+\text{KNO}_3} - - - \underset{c_2\quad\gamma}{\text{KCl}+\text{KNO}_3} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$$

gemessen, die, weil die Beweglichkeit der Chlor- und Kaliumionen sehr nahe gleich sind, an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten keine Potentialdifferenz aufweisen, deren E. M. K. also nur aus den Potentialen der Silberelektroden gegen die Cl-Ionen-haltigen Lösungen zusammengesetzt sind. Sind c_{01} und c_{02} die Konzentrationen des KCl an beiden Seiten und γ_0 die Konzentration des KNO_3, so fand sich (es sind die Salzkonzentrationen angegeben, weil die Ionenkonzentrationen nicht bekannt sind):

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. 129—162; Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 782—789.

2) Jahrb. **6**. 24.

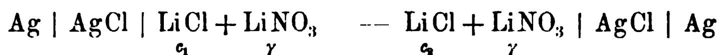
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**. 364—368.

I.

$c_{o_1} = 0{,}01$ norm. $c_{o_2} = 0{,}002$ norm.		$c_{o_1} = 0{,}02$ norm. $c_{o_2} = 0{,}002$ norm.		$c_{o_1} = 0{,}04$ norm. $c_{o_2} = 0{,}002$ norm.	
γ_o	E.M.K.	γ_o	E.M.K.	γ_o	E.M.K.
0,005	0,0341	0,005	0,0466	0,005	0,0584
0,01	0,0362	0,01	0,0510	0,01	0,0628
0,02	0,0371	0,02	0,0533	0,02	0,0656
0,04	0,0368	0,04	0,0531	0,04	0,0682.

Dass die E. M. K.-Werthe nicht unabhängig sind von der Menge des zugesetzten KNO_3, d. h. von dem Werth von γ_o, liegt daran, dass die Dissociation, also auch die hier allein maassgebende Cl-Ionenkonzentration, durch den Zusatz von KNO_3 gemäss dem Massenwirkungsgesetz beeinflusst wird, und zwar je nach der Konzentration des KCl prozentual mehr oder weniger. Man müsste aus diesen Abweichungen die Ionenkonzentration in den gemischten Lösungen berechnen können, die Ausrechnung und Vergleich mit Leitfähigkeitsmessungen zeigt aber, dass entweder das Massenwirkungsgesetz nicht gilt, oder dass die Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration steigt; und zwar, dass nur Ionen gleicher Art sich gegenseitig beschleunigend beeinflussen, nicht durch andere Ionen beschleunigt werden (vgl. S. 104).

In ähnlicher Weise, wie oben die KCl-Ketten wurden LiCl-Ketten



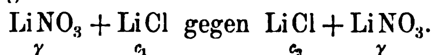
$$Ag \mid AgCl \mid \underset{c_1}{LiCl} + \underset{\gamma}{LiNO_3} \; - \; \underset{c_2}{LiCl} + \underset{\gamma}{LiNO_3} \mid AgCl \mid Ag$$

gemessen. In folgender Tabelle sind wieder statt der unbekannten Ionenkonzentrationen c_1, γ und c_2 die Salzkonzentrationen c_{o_1}, c_{o_2} und γ_o angegeben.

II.

$c_{o_1} = 0{,}01$ $c_{o_2} = 0{,}002$		$c_{o_1} = 0{,}02$ $c_{o_2} = 0{,}002$		$c_{o_1} = 0{,}04$ $c_{o_2} = 0{,}002$	
γ_o	E.M.K.	γ_o	E.M.K.	γ_o	E.M.K.
0,005	0,0341	0,005	0,0466	0,005	0.0584
0,01	0,0362	0,01	0,0510	0,01	0,0628
0,02	0,0371	0,02	0,0533	0,02	0,0656
0,04	0,0368	0,04	0,0531	0,04	0,0682.

Zieht man nun von den Werthen der Tabelle I die entsprechenden Werthe der Tabelle II ab, so erhält man die Potentialdifferenz ($\pi_{gef.}$) an der Berührungsstelle



$$\underset{\gamma}{LiNO_3} + \underset{c_1}{LiCl} \text{ gegen } \underset{c_2}{LiCl} + \underset{\gamma}{LiNO_3}.$$

Vergleich mit den aus der Abegg-Bose'schen Formel berechneten Werthen, in der Tabelle Seite 204 $\pi_{ber.}$, zeigt vorzügliche Uebereinstimmung:

$c_{o_1}=0{,}01$, $c_{o_2}=0{,}002$			$c_{o_1}=0{,}02$, $c_{o_2}=0{,}002$			$c_{o_1}=0.04$, $c_{o_2}=0{,}002$		
γ_o	$\pi_{\text{ber.}}$	$\pi_{\text{gef.}}$	γ_o	$\pi_{\text{ber.}}$	$\pi_{\text{gef.}}$	γ_o	$\pi_{\text{ber.}}$	$\pi_{\text{gef.}}$
0,005	0,0050	0,0051	0,005	0,0084	0,0078	0,005	0,0124	0,0128
0,01	0,0035	0,0039	0,01	0,0064	0,0061	0,01	0,0096	0,0096
0,02	0,0021	0,0020	0,02	0,0042	0,0034	0,02	0,0067	0,0067
0,04	0,0011	0,0024	0,04	0,0023	0,0028	0,04	0,0042	0,0043.

Die Abweichung bei $c_{o1}=0{,}01$, $c_{o2}=0{,}02$ und $\gamma_o=0{,}04$ scheint nicht zufällig zu sein, da sie sich in analogen Fällen, wo zu den kleinsten Werthen von c_{o1} der grösste Werth von γ_o gehört, wieder findet. Verf. sucht eine Erklärung dafür zu geben. In ähnlicher Weise werden Ketten



$$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \underset{c_1}{\text{HCl}}+\underset{\gamma}{\text{HNO}_3} \;——\; \underset{c_2}{\text{HCl}}+\underset{\gamma}{\text{HNO}_3} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$$

untersucht, der erhaltene Werth von denjenigen der Tabelle I abgezogen und das Resultat mit den berechneten π-Werthen verglichen. Die Uebereinstimmung ist hier nicht minder gut, wie in den Lithiumchloridketten, und versagt nur da, wo die schwächste HCl-Konzentration mit der grössten HNO_3-Konzentration zusammen kommt. Jedenfalls zeigt sich, dass die Nernst'sche Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen in Verbindung mit der Thermodynamik die mathematische Beschreibung der elektrischen Erscheinungen in verdünnten Lösungen auch von starken Elektrolyten gestattet.

M. Couette hat seine vorjährige[1] Arbeit fortgesetzt[2] und hat nun doch konstatiren können, dass seine Messungen an Konzentrationsketten von Hg_2SO_4 und $ZnSO_4$ mit der Nernst'schen Formel vollkommen stimmen.

Oxydations- und Reduktionsvorgänge. — In einer theoretischen Betrachtung Ueber die Autooxydation und ihren Zusammenhang mit der Theorie der Ionen und der galvanischen Elemente[3] entwickelt F. Haber seine Ansichten über Autooxydation, die ausser der Anschaulichkeit den Vortheil aufweisen, dass sie die neben einander stehenden Theorien von Engler-Wild und Bach vereinigen in dem Satze: „Der Sauerstoff lagert sich stets als Ganzes, als Molekül an. Bei trockenen Prozessen lagert er

1) Jahr. 7. 171
2) Journ. d. Phys. (3). 9. 652—655. (1900).
3) Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 441—448.

sich an den oxydablen Körper an, bei den typischen nassen hingegen an zwei Wasserstoff-Ionen, welche ihre Ladung abgeben, während zwei positive Ladungen von dem oxydablen Stoff aufgenommen werden."

In dem einen Falle würde die Reaktion lauten:



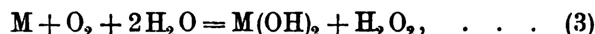
$$M + O_2 = MO_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

und in dem anderen Falle



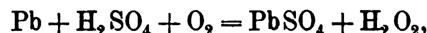
$$M + 2H^{\cdot} + O_2 = M^{\cdot\cdot} + H_2O_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

In beiden spaltet sich der Sauerstoff $O = O$ in $—O—O—$, und lagert sich als Molekül an. Der Weg, auf dem Verf. zu dieser Anschauung gelangt, ist folgender. Der Vorgang



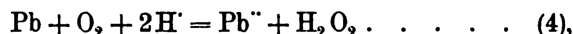
$$M + O_2 + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2O_2, \quad . \; . \; . \quad (3)$$

oder, einen speziellen Fall angewandt, die Autooxydation des Bleies



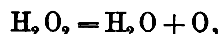
$$Pb + H_2SO_4 + O_2 = PbSO_4 + H_2O_2,$$

oder in Ionenform geschrieben:



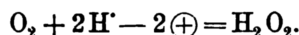
$$Pb + O_2 + 2H^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + H_2O_2 \, . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4),$$

führt zu einem instabilen Zustand, weil das H_2O_2 sich von selber zersetzt nach der Gleichung:



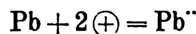
$$H_2O_2 = H_2O + O,$$

besonders in Gegenwart von Platinmohr oder Platinsol (Vgl. S. 65 Anm. 2). Baut man die Reaktion zu einem Element auf, so ist der Kathodenvorgang



$$O_2 + 2H^{\cdot} - 2\oplus = H_2O_2.$$

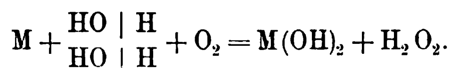
Derselbe ist von Traube[1], sowie von Richards und Lonnes[2] als möglich nachgewiesen worden, und die freie Energieänderung entspricht einem Potential von etwa —0,8 Volt, dem Potential einer Hydroperoxydelektrode. Der Anodenvorgang ist gleich dem im Bleiakkumulator



$$Pb + 2\oplus = Pb^{\cdot\cdot}$$

und entspricht einen Potential von +0,284 Volt in normaler Schwefelsäure (Wilsmore).[3] Die Zelle giebt also Strom mit ca. 1 Volt, im Sinne der obigen Reaktion 4. Man wird also denselben Vorgang, somit auch 2 als bei der stromlosen Autooxydation sich abspielend annehmen müssen. Das ist aber nichts anderes als die Formulirung von Traube:

1) Sitzungsber. der Berl. Akad. 1887. 1048.
2) Jahrb. 8. 39.
3) Jahrb. 7. 187.



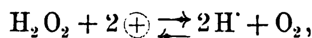
$$M + \frac{HO \mid H}{HO \mid H} + O_2 = M(OH)_2 + H_2O_2.$$

Von allen Theorien der Autooxydation ist nur diese vereinbar mit eben beschriebener Autooxydationskette. Das Verhältniss des Kathodenpotentials dieser Elektrode (—0,8 Volt) zu demjenigen des Sauerstoffs (—1,12 Volt) scheint mit der Thatsache unvereinbar zu sein, dass Wassersuperoxyd freiwillig in Sauerstoff und Wasser zerfällt. Dieser Einwand verschwindet aber, wenn man berücksichtigt, dass der Zerfall oder die Bildung nach zwei Weisen geschehen kann, nach der Gleichung



$$H_2O_2 + 2\ominus \rightleftarrows 2OH' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5),$$

oder nach der Gleichung

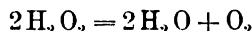


$$H_2O_2 + 2\oplus \rightleftarrows 2H^{\cdot} + O_2,$$



$$\text{identisch mit } H_2O_2 + 2\oplus + 2OH' = 2H_2O + O_2 \quad . \quad (6)$$

Das eine Mal entsteht das H_2O_2 ohne, das andere Mal unter Mitwirkung elementaren Sauerstoffs. Schaltet man zwei Elektroden derart gegen einander, so verschwindet auf beiden Seiten bei Durchgang von 96600 Coulombs 1 Mol. H_2O_2, auf der einen Seite entstehen $H^{\cdot}$-Ionen und Sauerstoff, auf der anderen OH'-Ionen, die sich mit den $H^{\cdot}$-Ionen zu Wasser vereinigen. Solch Element würde also der Reaktion



$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

entsprechen. Gemessen ist bisher nur das Potential des Vorganges 6. Der Vorgang 6 entspricht einem niederen Oxydationspotential (0,8 Volt) als dasjenige des Sauerstoffs ist, der Vorgang 5 einem höheren Oxydationspotential. Mit Hülfe eines Kreisprozesses berechnet sich letzteres zu etwa 1,4 Volt. Der Vorgang bei der H_2O_2-Bildung ist also nicht derjenige unter den möglichen Vorgängen, der die höchste Energie liefert, eine jener Thatsachen, die Ostwald in die Regel zusammengefasst hat, dass die Natur den Stufengang des Energieverlustes bevorzugt.

Die Energiegleichungen für die Vorgänge 5 und 6 lauten, nach der Nernst'schen Formel berechnet:

$$E \cdot 2F = RT \ln \frac{[H_2O_2]}{[OH']^2}$$

für Gleichung 5 und

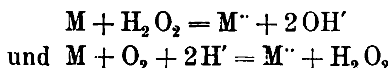
$$E' \cdot 2F = RT \ln \frac{[H_2O]^2 \cdot [O_2]}{[H_2O_2]\,[OH']^2}$$

für Gleichung 6. Addirt ergiebt sich die Energiegleichung für die einfache Sauerstoffentwicklung an der Anode:

$$(E + E')4F = RT \ln \frac{[O_2][H_2O]^2}{[OH']^4},$$

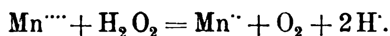
so dass das Potential der Sauerstoffentwicklung als das Ergebniss der Uebereinanderlagerung der beiden Potentiale erscheint. Liegen nun die Verhältnisse so, dass der eine Vorgang, z. B. 5 verzögert ist durch irgend eine Ursache, so findet nur der andere Vorgang, also z. B. 6 statt.

Die Autoxydation eines Metalles lässt sich nun eben so durch die beiden Gleichungen



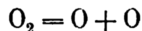
$$M + H_2O_2 = M^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$$
$$\text{und } M + O_2 + 2H' = M^{\cdot\cdot} + H_2O_2$$

darstellen, von denen die zweite dann stets eintreten wird, wenn kein Hyperoxyd vorhanden ist; durch die Bildung desselben wird aber die erste Reaktion ermöglicht. Gemäss der Lage des Potentials können der zweiten Gleichung aber nur solche Stoffe verfallen, die ein geringeres Oxydationspotential als 1,1 Volt haben, also die unedlen Metalle vom Zink zum Quecksilber, nicht aber die edleren, jenseits —0,8 Volt stehenden, wie Silber, Gold, Platin. Gegen die Ionen dieser Metalle, besonders aber gegen die noch weiter nach der negativen Seite der Einzelpotentialreihe stehenden Superoxyde muss dagegen H_2O_2 als Reduktionsmittel wirken, gemäss des bekannten Beispieles



$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2O_2 = Mn^{\cdot\cdot} + O_2 + 2H^{\cdot}.$$

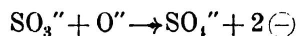
Die Reversibilität der Wasserstoffsuperoxydelektrode als Reduktionsmittel ist ja auch durch die Form der Gleichung 6 angedeutet. Zum Schluss wird noch darauf hingewiesen, dass es ganz gleichgültig ist für diese Betrachtungen, ob sich das Sauerstoffmolekül vorher nach der Gleichung



$$O_2 = O + O$$

aufspaltet oder nicht. Die Annahme der vorherigen Aufspaltung ist jedoch aus didaktischen Gründen vielfach vorzuziehen.

K. Schaum hat (Ueber Potentialbeeinflussung bei Oxydationsketten)[1] das Potential einer unangreifbaren Elektrode gegen Sulfitlösungen gemessen, die wechselnde Menge von Sulfat enthielten. Es galt, die freie Energie der Reaktion



$$SO_3'' + O'' \rightarrow SO_4'' + 2\ominus$$

zu messen, die ja um so grösser sein muss, je mehr SO_3''- und je

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 483—484 und 523—524.

weniger SO_4''-Ionen vorhanden sind. Schaltet man zwei unangreifbare Elektroden in zwei Lösungen von verschiedenem Werthe des Verhältnisses $SO_3'':SO_4''$ gegen einander, so hat man eine Art Konzentrationskette, deren E. M. K. sich aus der Gleichung

$$E = 0{,}029 \log \frac{[SO_3'']_1\,[SO_4'']_2}{[SO_3'']_2\,[SO_4'']_1}$$

ergeben soll, worin die eingeklammerten Symbole wie immer die Konzentrationen bedeuten.[1] Thatsächlich fand sich eine annähernde Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung, wenn der Lösung Benzylalkohol zugemischt war. War das nicht der Fall, so änderte sich das Potential der Sulfitlösung bei Zusatz von SO_4'' bis zu 85 % SO_4'', gerechnet auf $SO_4'' + SO_3'' = 100$, nicht, bei stärkerem Zusatz jedoch schnell. Der Alkohol scheint also auslösend auf die obige Reaktion zu wirken, in derselben Art wie z. B. die salpetrige Säure die OH-Abspaltung der Salpetersäure auslöst. Andere Stoffe, z. B. Mannit, scheinen keinen Einfluss zu haben. Der Benzylalkohol ist an sich in alkalischer Lösung ein stärkeres Reduktionsmittel als Natriumsulfit, doch stellt sich das Reduktionspotential des Benzylalkohols sehr langsam ein. Dies soll weiter untersucht werden.

R. Luther hat im vorigen Jahre[2] eine Gleichung aufgestellt und experimentell bestätigt, durch die er die drei elektromotorischen Kräfte zu einander in Beziehung bringt, welche mit dem Uebergang eines Metalles oder eines Systems überhaupt von einer niedrigsten in eine mittlere (NM), von der mittleren zu der höchsten (MH) und von der niedrigsten direkt zur höchsten (NH) Oxydationsstufe verbunden sind. Die Formel lautete:

$$\pi_{NH} = \frac{a\pi_{NM} + b\pi_{MH}}{a+b},$$

wo a die Anzahl positiver Ladungen ist, die zur niedrigsten Oxydationsstufe kommen müssen, um die mittlere zu erzeugen, b die Anzahl Ladungen, die den Uebergang von der mittleren zur höchsten Stufe hervorbringen. Die Gleichung wurde an den drei Stufen Cu, $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ bestätigt. Frau Prof. Haber (Cl. Immerwahr) hatte jedoch für die Potentialdifferenz Cu | CuCl — Cl' ($v = 20$) einen anderen Werth, nämlich 0,465, als Luther gefunden: 0,487. Luther hat die Messungen neuerdings wiederholt und seinen Werth 0,487 ± 0,0015 bestätigt gefunden. In der vorliegenden Arbeit Elektromotorisches

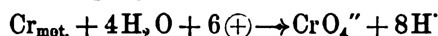
1) Jahrb. 5. 141.
2) Jahrb. 7. 209.

Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen II)[1] wendet Luther zunächst obige Gleichung auf Chrom an, das durch die bekannten Passivitätserscheinungen besonderes Interesse verdient. Leider liegen hier aber noch experimentelle Unsicherheiten vor, die eine einwandfreie Anwendung der Theorie auf die Chromoxydation verhindern. Weil an sich interessant, seien die bisher bekannt gewordenen, vom Verf. zusammengestellten, Messungen über den Potentialsprung bei der Auflösung des Chroms wiedergegeben. Hittorf fand die Polarisation der Zelle



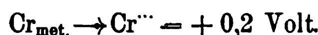
$$Cr_{met.} \mid H_2CrO_4 \mid Pt$$

unabhängig von der Stromdichte zu 0,78 Volt, und da nach Luthers Messungen am Platin sich das Wasserstoffpotential —0,2 Volt einstellt, ist die E. M. K. des Vorganges



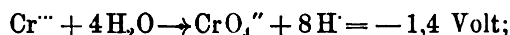
$$Cr_{met.} + 4H_2O + 6 \oplus \rightarrow CrO_4'' + 8H^{\cdot}$$

zu etwa —1,0 Volt anzunehmen. Luther fand nur an einem Chromstück —0,85 Volt, sonst war das Potential stets höher, etwa 1,6 bis 1,8 Volt. Die Auflösung von Chrom zu Chromi-Ion entspricht nach Hittorf einer E. M. K.



$$Cr_{met.} \rightarrow Cr^{\cdots} = +0,2 \text{ Volt.}$$

Ferner fanden Bancroft[2] und Hittorf in Uebereinstimmung



$$Cr^{\cdots} + 4H_2O \rightarrow CrO_4'' + 8H^{\cdot} = -1,4 \text{ Volt;}$$

da aber Chromat unter Bildung von Chromisalz Chlor aus seinen Chloridverbindungen zu freiem Chlor zu oxydiren vermag, ist trotz dieser Uebereinstimmung für den Vorgang ein wesentlich höheres Potential anzunehmen, vielleicht —1,9 bis —2,0 Volt, die zur Oxydation von Chromisalz zu Chromat erforderlich sind. Luther glaubt, dass geringe Einstellungsgeschwindigkeit, also grosse Polarisation, den kleinen Werth von —1,4 verursachen. Wendet man diese Zahlen

1. $Cr_{met.} \rightarrow Cr^{\cdots}$ . . . . . . $= +0,2$ Volt,
2. $Cr_{met.} \rightarrow CrO_4''$ . . . . $= -0,9$ „
3. $Cr^{\cdots} \rightarrow CrO_4''$ . . . . $= -2,0$ „

in der obigen Formel an, so erhält man

$$\pi_{Cr \rightarrow CrO_4''} = \frac{\pi_{Cr \rightarrow Cr^{\cdots}} + \pi_{Cr^{\cdots} \rightarrow CrO_4''}}{2} = \frac{+0,2 - 2,0}{2} = -0,9$$

in guter Uebereinstimmung. Chrom kann noch folgende weitere Oxydationsvorgänge aufweisen:

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 385—404.

2) Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**. 210 (1894).

4. $Cr_{met.} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot}$ . . . . . $= + 0,3$ Volt,
5. $Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ . . . . . $= + 1,1$ „
6. $Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow CrO_4''$ . . . . . $= - 1,4$ „ .

Bei 3., 5. und 6. würde sich die Chromelektrode nicht an der Reaktion betheiligen, sondern als unangreifbare Elektrode wirken. Luther schliesst sich der Auffassung Hittorfs, dass die Reaktion $Cr_{met.} \rightarrow CrO_4''$ kein umkehrbarer Vorgang, also der zweite Hauptsatz auf ihn nicht anwendbar sei, nicht an, da die bisher unrealisirte Umkehrung zwar schwierig (wahrscheinlich wegen schnell verlaufender Nebenreaktionen), aber nicht unmöglich sei. Jedenfalls bedarf dieser Fall eingehenderer Durcharbeitung.

Man kann bei solchen Oxydationsvorgängen über mehrere Oxydationsstufen allgemein zwei typische Fälle unterscheiden. Es stellt sich entweder freiwillig die mittlere Oxydationsstufe ein, wie im Falle des Eisens. Bei der Berührung des metallischen Eisens mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen bildet sich $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz, was natürlich auch in einem entsprechend aufgebauten Element stattfindet. In anderen Fällen, z. B. $Cu_{met.}$, $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ ist die mittlere Stufe ein stärkeres Oxydationsmittel als die höhere, und ein stärkeres Reduktionsmittel als die niedrigere Stufe, da ja Cuprosalze freiwillig in Kupfer und Cuprisalz zerfallen können, so dass man durch Oxydation ein stärkeres Reduktionsmittel erhalten kann (Cu zu $Cu^{\cdot}$), und durch Reduktion ein stärkeres Oxydationsmittel ($Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$). Der erstere Fall ist der bei weitem häufigere, doch finden sich für den zweiten Fall ebenfalls viele Beispiele:

Cuprosalz → Cuprisalz + Cu,
Alkalische Stannolösung → alkalische Stannilösung + Sn,
Mercurosulfid → Mercurisulfid + Hg,
Mercurojodid → Mercurijodid + Hg,
Aldehyd → Alkohol + Säure,
Chlorat → Perchlorat + Chlorid,
Wismutoxydul → Wismutoxyd + Bi,
Indiummonochlorid → Indiumtrichlorid + In,
Indiumdichlorid → Indiumtrichlorid + In,
Oxalsäure → Kohlenoxyd + Kohlensäure,
Oxalsäure → Ameisensäure + Kohlensäure,
Mangansäure → Permangansäure + Mangansuperoxyd,
Aurochlorid → Aurichlorid + Au,
Wasserstoffsuperoxyd → Wasser + Sauerstoff etc.

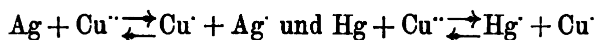
Da die Oxydations-, resp. Reduktionsstärke von der Konzentration der Ionen abhängt, so muss man eine Konzentration finden können, z. B. in dem System Cu, $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$, bei der Gleichgewicht vorhanden ist, d. h.

$$\pi_{N \rightarrow M} = \pi_{M \rightarrow H} = \pi_{N \rightarrow H}$$

sein muss. Verf. prüfte das realisirbare Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ und erreichte dasselbe von beiden Seiten übereinstimmend, doch sind die Zahlen nicht mit den Bodländer'schen Zahlen[1] in Uebereinstimmung.

	Bodländer	Luther
$\frac{Cu^{\cdot\cdot}}{(Cu^{\cdot})^2}$ beim Gleichgewicht mit Cu	$1{,}4 \cdot 10^4$	$1{,}5 \cdot 10^6$
$Cu \cdot Cl'$ beim Gleichgewicht mit festem CuCl	$2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-7}$
$Cu \cdot Br'$ beim Gleichgewicht mit festem CuBr	—	$8{,}2 \cdot 10^{-9}$
$\pi_{Cu \rightarrow Cu^{\cdot}}$ in Volt . . .	$-0{,}71 - 0{,}058 \log Cu^{\cdot}$	$-0{,}79 - 0{,}058 \log Cu^{\cdot}$
$\pi_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}}$ in Volt. . .	$-0{,}48 - 0{,}058 \log \frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Cu^{\cdot}}$	$-0{,}43 - 0{,}058 \log \frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Cu^{\cdot}}$

Da beim Gleichgewicht die drei E. M. K. gleich sein sollen, so muss sich Cu gegen eine Lösung im Gleichgewicht ebenso verhalten, wie eine unangreifbare Elektrode. Als solche kann man sowohl Platin, Kohle, als auch Silber, Quecksilber benutzen, letztere beiden insofern, als in der Cupri-Cupro-Lösung nach den Gleichungen



$$Ag + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot} + Ag^{\cdot} \text{ und } Hg + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot} + Cu^{\cdot}$$

die Konzentration der $Ag^{\cdot}$-, resp. $Hg^{\cdot}$-Ionen von dem Konzentrationsverhältniss $Cu^{\cdot} : Cu^{\cdot\cdot}$ abhängt. Messungen der Elektroden Cu, Pt, Au, Ag und Hg in einer schwefelsauren, mit Kupfer ins Gleichgewicht gebrachten Cuprisalz-Lösung ergaben nach kurzer Zeit (auch wenn sie vorher anodisch polarisirt wurden) die gleiche E. M. K. $-0{,}593 \pm 0{,}001$ Volt.

Zum Schluss bringt Luther als Beispiel für die eingangs wiedergegebenen Formeln die Bestimmung der E. M. K. Hg | $HgCl_2$, die er zu $-0{,}750$ Volt berechnet. Aus dieser Zahl berechnet Luther die Dissociationskonstante des $HgCl_2$:

$$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \cdot (Cl')^2}{HgCl_2} = 1{,}5 \cdot 10^{-14},$$

1) Jahrb. 7. 199.

während sie sich aus Löslichkeitsmessungen von AgCl in $HgNO_3$ zu $0{,}18 \cdot 10^{-14}$ berechnet.

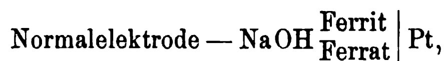
In einer Bemerkung zu der vorigen Arbeit sagt E. Abel,[1] dass es überhaupt nicht möglich sein wird, die freie Energie der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot} + \oplus$ an einer Kathode direkt zu messen in einer Lösung, in welcher $Cu^{\cdot\cdot}$- und $Cu^{\cdot}$-Ionen eine ihrem Gleichgewicht entsprechende Konzentration haben. Kathodisch kann aus einer solchen Lösung nur Kupfer ausfallen, denn sonst würde das Gleichgewicht gestört werden, welches sich sofort nach der Gleichung $2 Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ unter Kupferabscheidung wieder einstellen würde. Anodisch wird es an einer unangreifbaren Elektrode möglich sein, die umgekehrte Reaktion $Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + \ominus$ zu messen, die dieselbe freie Energie mit entgegengesetztem Vorzeichen hat. In der Versuchsanordnung von Luther ist jedoch, wenigstens bei einem Theil der Messungen, diesem Einwand Rücksicht getragen worden. Um die freie Energie der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot} + \oplus$ an der Kathode zu messen, schlägt Abel eine Methode vor, die den gesuchten Werth durch Extrapolation zu finden gestattet. Messungen liegen aber nicht vor. Das kathodische Potential bei der Elektrolyse einer Lösung, die mehr $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen enthält, als dem Gleichgewicht zwischen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$ entspricht, wird sich stetig ändern, wenn man den Ueberschuss der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen verringert. Verlängert man die Kurve des Potentials bis zu dem Punkt, wo $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$ beide die ihrem Gleichgewicht entsprechende Konzentration haben, so hat man dort das Potential der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} + \ominus = Cu^{\cdot}$ in der Gleichgewichtslösung, da bis zu diesem Punkte nur diese Reaktion stattfindet.

W. Pick behandelt in einer Untersuchung (Ueber die elektrochemische Darstellung von Ferraten[2] neben den rein präparativen Bedingungen (s. Kapitel Elektrolyse) auch die Potentialverhältnisse beim Uebergang des Eisens aus einer Oxydationsstufe in die andere. Beim Eisen sind die Vorgänge möglich:

Fe → alkalische Oxydullösung; Fe → Ferritlösung;
Fe → Ferratlösung; Ferrit → Ferrat; Oxydul → Ferrit;
Oxydul → Ferrat.

Nach den Erwägungen von Luther S. 209 muss das Potential Fe → Ferrat in der Mitte liegen zwischen den Potentialen Fe → Ferrit und Ferrit → Ferrat. Das letztere ergiebt sich durch Messung der Kette:

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. 623—625.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 721 – 723.

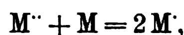


deren E. M. K. 0,17 Volt ist (Platinelektrode positiv), zu —0,78 Volt (absolute Zählung). Bei verschiedenen Konzentrationen des Ferrit und Ferrat variirten die Werthe zwischen 0,77 und 0,81. Das Potential einer Eisenelektrode gegen Natronlauge von 1,477 spez. Gewicht liegt bei + 0,6 Volt, ebenda dasjenige eines bei 90° in Ferritlösung getauchten Stahlstückes. Auch das Eisen gegen eine grüne eisenoxydulhaltige Ferritlösung[1] liegt in derselben Gegend, bei + 0,61 bis + 0,65 Volt. Das Eisen ist also hier ein wasserzersetzendes Metall, denn das Wasserstoffpotential in derselben Natronlauge liegt bei + 0,54 Volt. Zuweilen zeigt das Eisen gegen die Ferritlösung ein Potential von nur + 0,2 Volt, und dies ist vielleicht der Werth, der dem passiven Eisen eigen ist. Das Potential Eisen → Ferrat steht tiefer als das Potential Ferrit → Ferrat, wie durch die Theorie gefordert ist, wenn auch der Unterschied sehr gering ist. Die Elektrode Fe → Ferrat ist aber stark abhängig von der Temperatur. Das Potential Platin $\left|\begin{matrix}\text{Ferrit}\\\text{Ferrat}\end{matrix}\right.$, entsprechend dem Vorgang Ferrit → Ferrat, liegt bei —0,78 Volt, und das Potential Fe → Ferrat in der Kälte diesem Werth sehr nahe, in der Wärme sehr viel tiefer, bei 70° bis zu —0,5 Volt herab. Das Eisen in der Ferratlösung wird also bei steigender Temperatur immer unedler. Da das Fe → Ferrat-Potential um 0,18 Volt tiefer liegt, als das Sauerstoffpotential, so zerfällt Ferrat freiwillig in Ferrit und Sauerstoff. Es sollte also in der Kälte auch bei geringen Stromdichten kein Ferrat an der Eisenanode entstehen können, sondern Sauerstoff entweichen, wohl aber in der Wärme. Das Experiment ergab aber gleichzeitige Sauerstoff- und Ferratbildung in dem ganzen Spannungsbereich zwischen —0,6 und —0,88 Anodenpotential; jedenfalls aber erklärt sich aus diesem Unedlerwerden des Eisens mit erhöhter Temperatur die grössere Stromausbeute an Ferrat in der Wärme.[2]

Wir haben eine Arbeit von E. Abel (Ueber das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles)[3] bereits auf S. 13 bei der Besprechung des Kupfervoltameters erwähnt, doch haben wir die nicht direkt für das Voltameter in Betracht kommenden Theile der interessanten Arbeit

1) Jahrb. 7. 244.
2) Vgl. Kapitel Elektrolyse.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. 26. 361—437.

unerwähnt gelassen. — Verf. behandelt zunächst rechnerisch die Gleichgewichte zwischen verschiedenwerthigen Ionen desselben Metalles bei Gegenwart des neutralen Metalles und bei Gegenwart des neutralen Metalloides. Verf. hat die Rechnung für Metalle durchgeführt, die n- und m-werthige Ionen bilden, da aber in seiner Untersuchung nur ein- und zweiwerthige Ionen vorkommen, sei hier die Rechnung auf diesen Fall spezialisirt. Die Reaktion, dessen Gleichgewicht zu bestimmen ist, lautet:



$$M^{\cdot\cdot} + M = 2\,M^{\cdot},$$

und die Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{[M^{\cdot\cdot}]}{[M^{\cdot}]^2} = k,$$

wo die in eckige Klammern eingeschlossenen Symbole die Konzentrationen in Mol/Liter bezeichnen. Man kann die Reaktion so auffassen, als wenn das eine Ion durch das andere ausgefällt wird, und nach der Nernst'schen Formel wie jedes andere Gleichgewicht zwischen zwei Metallen behandeln:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_0''}{c''} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_0'}{c'},$$

worin c' und c'' die Konzentrationen von ein- und zweiwerthigen Ionen in der Lösung, c_0' und c_0'' dieselben nach Einstellung des Gleichgewichtes bedeuten. Durch Einführung der Lösungstensionen P für die Gleichgewichtskonzentrationen[1] erhält man

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P''}{c''} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P'^2}{c'^2}.$$

Beim Gleichgewicht ist $E = 0$, also

$$\frac{P''}{c''} = \frac{P'^2}{c'^2}.$$

Ist das Gleichgewicht bekannt, so können wir die Lösungstension und somit die Abscheidungsspannung der einen Oxydationsstufe berechnen wenn wir die der anderen kennen. — Aus der Gleichgewichtsgleichung $c'' : c'^2 =$ konst. ergiebt sich ausserdem die allgemeine Folgerung, dass von einem Metall nur die höchste Oxydationsstufe für sich allein in Lösung beständig ist, alle niedrigeren aber nur dann, wenn von den höheren so viel vorhanden sind, wie dem Gleichgewicht entspricht, da sich sonst eben unter Bildung der höheren Stufe Metall abscheiden würde; chemisch gesprochen: es giebt wohl reine Oxyd-

1) Vgl. Jahrb. 7. 160.

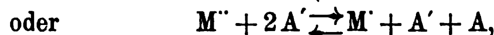
salzlösungen, aber keine reinen Oxydulsalzlösungen. — Verf. leitet nun die Gleichung von Luther[1] und diejenige von Schaum[2] ab, und zwar erstere auf etwas anderem Wege als Luther.

Ist das Anion Bodenkörper, so lautet die Reaktionsgleichung:



$$MA_2 \rightleftarrows MA + A$$

oder



$$M^{\cdot\cdot} + 2A' \rightleftarrows M^{\cdot} + A' + A,$$

und die Gleichgewichtsgleichung:

$$[M^{\cdot\cdot}] \cdot [A']^2 = [M^{\cdot}][A'] \cdot \text{konst.}$$
$$[M^{\cdot\cdot}] \cdot [A'] = [M^{\cdot}] \cdot \text{konst.}$$

Ferner ist, da die Anzahl der positiven gleich der der negativen Ladungen sein muss,

$$[A'] = 2[M^{\cdot\cdot}] + [M^{\cdot}].$$

Es ist dies nichts anderes wie die Oxydation von Oxydulsalzen zu Oxydsalzen durch freies Anionogen oder umgekehrt. Ist die Konzentration des Oxydsalzes zu gross, so zersetzt es sich freiwillig in Oxydulsalz und Anionogen, und wird dabei die Löslichkeit des Oxydulsalzes überschritten, so fällt dieses aus.

Im experimentellen Theil seiner Arbeit bestimmte Abel zunächst das Gleichgewicht zwischen Mercuro- und Mercurisalzen durch Schütteln von Quecksilber mit den Lösungen in einer Kohlensäureatmosphäre. In der Flüssigkeit wurde dann das Merkurosalz durch Fällen mit Chlorionen bestimmt. Die Reaktion lautet:



$$Hg^{\cdot\cdot} + Hg = 2Hg^{\cdot}$$

oder



$$Hg^{\cdot\cdot} + Hg = (Hg\text{-}Hg)^{\cdot\cdot}.$$

Im ersteren Falle muss (gleicher Dissociationsgrad der beiden Salze vorausgesetzt) der Werth

$\frac{[HgNO_3]^2}{[Hg(NO_3)_2]}$ konstant sein, im zweiten Falle der Werth $\frac{[HgNO_3]}{[Hg(NO_3)_2]}$.

Es ergab sich:

$[HgNO_3]$	$[Hg(NO_3)_2]$	$\frac{[HgNO_3]}{[Hg(NO_3)_2]}$	$\frac{[HgNO_3]^2}{[Hg(NO_3)_2]}$
0,05163	0,000216	239,03	12,3
0,10042	0,000419	239,7	24,2
0,11059	0,000461	239,9	26,5.

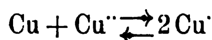
Es findet also die zweite Reaktion statt, d. h. die Mercuroionen sind $Hg_2^{\cdot\cdot}$ und nicht $Hg^{\cdot}$ zu schreiben, wie auch Ogg[3] gefunden

1) Jahrb. 7. 209.
2) Jahrb. 5. 141.
3) Jahrb. 5. 132.

hatte. Das Mercuroion ist nach Wilsmore[1] unedler als das Silber, sein Potential liegt (für $H = 0$) bei —0,75, das Mercuriion ist aber edler, sein Potential ist —0,81 Volt, weil beim Gleichgewicht die Konzentrationen $[Hg^{\cdot\cdot}] : [Hg_2^{\cdot\cdot}] = 0{,}008 : 1$ sich verhalten, das $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion also um $\frac{0{,}058}{2} \ln 0{,}008 = -0{,}06$ Volt edler ist als das $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion.

Verf. bespricht nun das chemische Verhalten einiger Quecksilberverbindungen vom Standpunkt der oben entwickelten Theorie. Ob die Mercurosalze freiwillig in festes Hg und Mercurisalz, oder ob Mercurisalze in freies Halogen und Mercurosalze zerfallen, hängt nur von den Löslichkeiten der Salze ab. Es ergiebt sich aus solchen Ueberlegungen, dass alle drei Quecksilberhalogenide in beiden Formen, Oxydul- wie Oxydform, beständig sind, man muss dabei aber die von Bodländer berechnete Thatsache zu Hülfe ziehen, dass Mercuribromid und -jodid äusserst schwach dissociirt sind. Mercurosulfid und -cyanid sind nicht existenzfähig, sie zerfallen unter Quecksilberabscheidung, wie man ja auch bei der Fällung von Mercurosalzen nicht Hg_2S, sondern $HgS + Hg$ erhält.

Ferner untersuchte Verf. das Gleichgewicht zwischen Cuprosulfat, Cuprisulfat und Kupfer:

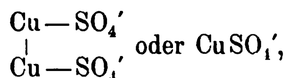


$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$$

in Gegenwart von viel Schwefelsäure, so dass die Konzentration der SO_4''-Ionen konstant war. Zuerst wurde versucht, das Gleichgewicht elektrolytisch zu bestimmen. Sind $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$-Ionen im Gleichgewicht (dass die Cuproionen $Cu^{\cdot}$ und nicht $Cu_2^{\cdot\cdot}$ zu schreiben sind, geht aus einer späteren Arbeit von Bodländer hervor[2]), so müssen sie bei der Elektrolyse im Verhältniss ihrer Ionenkonzentration ausfallen (Nernst[3]). Aus der Gewichtszunahme der Kathode und dem Vergleich mit dem Silbervoltameter kann man berechnen, wie viel Cuproionen neben den Cupriionen ausgefallen sind, und das Verhältniss der beiden Mengen giebt das Verhältniss der Konzentrationen in der Lösung. Es zeigte sich aber (in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen von Richards), dass die Gewichtszunahme der Kathode so ist, als ob nur Cupriionen vorhanden seien, während, wie aus Schüttelversuchen hervorgeht, in der ins Gleichgewicht gesetzten Lösung sich die Konzentration des Cuprisalzes zu der des Cuprosalzes verhält etwa wie 1 : 0,05 bei 25°. Es befindet sich in der

1) Jahrb. 7. 184.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 514 (1902).
3) Jahrb. 4. 59.

Gleichgewichtslösung also wohl Cuprosalz, aber nur ausserordentlich wenig Cuproionen, dieselben sind in irgend einem Komplex vorhanden, und zwar wahrscheinlich in dem Komplex $CuSO_4'$. Es tritt nun die Frage auf, sind diese Komplexionen



$$\begin{array}{l} Cu-SO_4' \\ | \\ Cu-SO_4' \end{array}, \text{ oder } CuSO_4',$$

d. h. ist das Cupro in dem Komplex zwei oder einwerthig? Ersteres ist der Fall, wenn der Ausdruck $[CuSO_4]:[Cu_2SO_4]$, letzteres, wenn $\sqrt{[CuSO_4]}:[Cu_2SO_4]$ konstant ist. Schüttelversuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des $CuSO_4$ ergaben Konstanz des letzteren Ausdruckes, und zwar ändert sich die Konstante mit der Temperatur:

$t=$	100	40	25	0°
$k=$	82,4	136,7	157,2	317,7.

Es geht daraus hervor, erstens, dass die Ionen $CuSO_4'$, und nicht $SO_4Cu-CuSO_4''$ zu schreiben sind, zweitens, dass bei höherer Temperatur die Konzentration des Cuprosalzes im Vergleich zum Cuprisalz stark sich vergrössert, dass also das Gleichgewicht



$$\text{Cuprosalz} \rightleftarrows \text{Cuprisalz} + \text{Kupfer}$$

bei höherer Temperatur stark im Sinne der Gleichung von rechts nach links verschoben wird. Dies ist übrigens eine bekannte Thatsache,[1] denn Cuprisulfat, welches bei höherer Temperatur mit Kupfer digerirt ist, krystallisirt bei niederer Temperatur das Kupfer wieder aus. Dass die freie Schwefelsäure, die zur Verhinderung der Hydrolyse des Cuprosalzes zugesetzt worden war, auf das Gleichgewicht ohne Einfluss bleibt, wurde besonders nachgewiesen; verdünnte Schwefelsäure löst Kupfer nicht auf, wenn Kupferionen dabei sind, wie ja auch aus der Spannungsreihe hervorgeht. Ueber die Natur der Cuproionen, ob $Cu_2^{\cdot\cdot}$ oder $Cu^{\cdot}$, lässt sich aus den Versuchen nichts entscheiden (vgl. jedoch Bodländer[2]).

Gleichgewichtsversuche zwischen Kupferchlorür und Salzsäure (Löslichkeitsversuche) lassen ihre Resultate deuten, wenn man annimmt, dass in konzentrirteren Lösungen Ionen der Zusammensetzung Cu_2Cl_4'' vorhanden sind, dass diese bei Verdünnung aber zerfallen nach der Gleichung



$$Cu_2Cl_4'' = 2\,CuCl_2',$$

dass also das Kupferchlorür von den Chlorionen der Salzsäure addirt wird. Findet die Addition nach der Formel:

---

1) Jahrb. 7. 26.
2) Jahrb. 7. 200.



$$CuCl + Cl' = CuCl_2'$$

statt, so wird durch Zusatz von CuCl zu Salzsäure die Molekülzahl nicht geändert, der Gefrierpunkt der Salzsäure bleibt derselbe. Ist aber die Additionsreaktion



$$Cu_2Cl_2 + 2Cl' = Cu_2Cl_4'',$$

so verringert sich die Molekülzahl, der Gefrierpunkt muss steigen, anstatt, wie es sonst durch Auflösen von Salz geschieht, zu fallen. Thatsächlich fand sich Gefrierpunktserhöhung, und zwar etwas mehr, als man aus dem Zusatz nach der letzten Formel berechnet. Verf. meint, dass ausser den Ionen Cl_4Cu_2'' noch HCu_2Cl_4' und $H_2Cu_2Cl_4$ in Lösung sein könnte. Ob die Cuproionen $Cu_2^{\cdot\cdot}$ oder $Cu^{\cdot}$ sind, lässt sich auch aus diesen Versuchen nicht entscheiden.

Cuprosalze sind in Lösungen nur dann beständig, wenn gleichzeitig Cuprisalz in einer solchen Konzentration vorhanden ist, dass das dem Gleichgewicht entsprechende Verhältniss $[Cu^{\cdot}]:[Cu^{\cdot\cdot}]$ gewahrt bleibt. Ist das nicht der Fall, so zerfällt Cuprosalz freiwillig in Cuprisalz und Kupfer. Dampft man eine solche ins Gleichgewicht gesetzte Cupri-Cupro-Lösung ein, und ist die Löslichkeitsgrenze des Cuprisalzes schon erreicht, wenn diejenige des Cuprosalzes noch nicht erreicht ist, so fällt bei weiterem Eindampfen $Cu^{\cdot\cdot}$-Salz aus, das Gleichgewicht wird gestört, Cuprosalz muss es durch Abspalten von Kupfer wieder herstellen etc., d. h. wir erhalten beim Eindampfen ein Gemenge von festem Cuprisalz und Kupfer, doch kein Cuprosalz; d. h. ist das Verhältniss Löslichkeit des Cuprosalzes : Löslichkeit des Cuprisalzes grösser als das Verhältniss der Konzentrationen der Salze beim Gleichgewicht mit metallischem Kupfer, so ist das betreffende Cuprosalz in festem Zustande nicht beständig, es zerfällt spontan in Cuprisalz und Kupfer. Deshalb kennt man kein Cupronitrat, kann festes Cuprosulfat nicht aus wässriger Lösung gewinnen etc.

Die Stellung des Cuprokupfers in der Spannungsreihe (die des Cuprikupfers liegt bei $-0{,}328$ für $H = 0$) hat Verf. nicht ermittelt. Aus chemischen Gründen glaubt er, dass es wohl noch edler sein könne als Silber. Das ist nun nicht der Fall, denn aus späteren Versuchen von Bodländer geht hervor, dass das Potential bei $-0{,}45$ liegt, dass es also edler ist als Cuprikupfer, doch unedler als Silber. — Zum Schluss behandelt Verf. das Kupfervoltameter; über die Ergebnisse dieses Theiles der Untersuchungen ist bereits S. 12 berichtet.

Berührungselektricität. — Als einen Beitrag zu der Frage nach den Kontaktpotentialdifferenzen zweier verschiedener Metalle

hat Q. Majorana[1] eine neue, dem Elektrometer nachgebildete Messmethode mitgetheilt (über den Volta-Effekt). Ein versilberter Quarzfaden hängt mitten zwischen zwei Kugeln aus den beiden Metallen, die eine ist geerdet, die andere wird mittels eines Akkumulators auf Potentiale von 0 bis 2 Volt gebracht, der Quarzfaden auf ± 250 Volt geladen. Die Ruhe des Fadens oder die Unabhängigkeit seiner Ausschlagsrichtung von dem Vorzeichen seiner Ladung zeigen an, wenn die beiden Kugeln auf gleichem Potential sind. Wendet man statt der Kugeln Scheiben an, so zeigt sich die Potentialdifferenz erheblich abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit. Die Differenz Au/Zn wird so zwischen 0,5 und 0,97 Volt schwankend gefunden. Folgende Resultate werden mitgetheilt:

	Zn/Au	Al/Au	Fe/Au
In der Atmosphäre	0,88	1,05	0,41
In trockenem H_2 nach 24 Stunden .	0,80	0,93	0,37
Bei — 180° (flüssige Luft) . . .	0,05	0,09	unmessb.
bei gew. Temperatur nach 1 Stunde	0,73	0,82	0,25

Wie man sieht, sind die Ergebnisse offenbar noch von anderen als den untersuchten Faktoren abhängig. Der Verf. zieht vom Standpunkte der Kontakttheorie den Schluss, dass die natürliche Potentialdifferenz für alle Metalle nach Null bei — 273° konvergire. Man kann aber mit mindestens gleichem Rechte behaupten, dass der Grund der Potentialdifferenz auf der Ionenbildung beruhe, die ihrerseits von der Gegenwart des Wassers abhängt, und man kann die kleinen Potentiale bei tiefen Temperaturen der grossen Trockenheit zuschreiben, und überhaupt die Verschiedenheiten den undefinirten verschiedenen Graden der Trockenheit; aus den bekannten Versuchen von Baker weiss man ja, dass die Herstellung des Wasserdampf-Gleichgewichts mit einem Trockenmittel in einem gegebenen Apparat oft die Zeit von Tagen und Wochen beansprucht. Zum Schlufs wird noch ein wageartiger Apparat beschrieben, um die Potentialdifferenz zweier Metalle aus ihrer gegenseitigen Anziehung zu ermitteln; Messungen damit werden jedoch nicht mitgetheilt.

Um die Berührungselektricität zwischen verschiedenen Körpern zu messen, streute O. Knoblauch[2] auf die Platten von Platin, Paraffin, Glas und Schwefel die Substanzen in krystallinischer oder Pulverform, deren Elektricitätsscheidung gegenüber den

1) Nuov. Cim. (4) 12. 196—207 (1900); nach einem Referent von R. Abegg, Zeitschr. f. Electrochem. 7. 727.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 39. 225—244.

Platten qualitativ nachgewiesen werden sollte, und untersuchte nach Abfallenlassen der Körper den Sinn der Ladung auf den Platten. Es wurden im Ganzen 75 Körper gegen die vier genannten Stoffe untersucht. Das Beobachtungsmaterial vereinigt Verf. in folgenden Sätzen. „Platin und Paraffin laden sich bei der Berührung und darauf folgenden Trennung mit anderen festen Körpern im Allgemeinen positiv, wenn die letzeren (in wässriger Lösung) saure Eigenschaften besitzen; sie laden sich dagegen im Allgemeinen negativ bei alkalischer Reaktion derselben, während endlich bei neutralem Verhalten derselben die positiven und negativen Ladungen in annähernd gleicher Zahl vorkommen.

Schwefel lud sich bei Berührung mit anderen Substanzen im Allgemeinen negativ und nur gegen einige Säuren positiv, Glas dagegen im Allgemeinen positiv und nur gegen einige Basen negativ.

Hervortretend ist endlich die Erscheinung, dass eine Anzahl organischer Farbstoffe, und zwar nicht nur Basen, sondern auch Salze allen vier plattenförmigen Körpern starke negative Ladungen ertheilte."

Die Erklärungsversuche des Verf. gehen aus von dem von A. Coehn[1] aufgestellten Grundgedanken: „Die Deutung der gesammten Erscheinungen vom Standpunkte der Ionentheorie wäre wohl so zu fassen, dass eine an der Berührungsstelle der beiden heterogenen Stoffe haftende Gas- oder Flüssigkeitsschicht Ionen enthält, und dass der spezifische Theilungskoëfficient für jedes Ion in den beiden Medien ein verschiedener ist, so dass eine — bei der grossen elektrostatischen Ladung der Ionen auch in minimaler Menge wahrnehmbare — Trennung erfolgt. Die Löslichkeit der Ionen in verschiedenen Medien steht nach Nernst in engem Zusammenhange mit der Dielektricitätskonstante der Medien." — Verf. sucht nun für jeden einzelnen Fall die Entstehungsweise und die besonderen Eigenschaften der in der adsorbirten Gasschicht enthaltenen Ionen festzustellen, und kommt auf Grund der Ionentheorie zu einfachen Erklärungen. Dann wurde der Versuch gemacht, die älteren Versuchsergebnisse über die bei der Reibung fester Isolatoren auftretenden Elektricitäten, sowie die Kontaktelektricität der Metalle von dem gleichen Gesichtspunkt zu deuten. — In die der Platte adsorbirte Wasserschicht wandern die Ionen des aufgestreuten Pulvers hinein, und zwar voraus die schnelleren Ionen. Beim Abschütten des Pulvers wird also die Platte (Platin oder Paraffin) mit der Elektricität ge-

---

1) Wied. Ann. **66**. 1193 (1898).

laden sein, die den schnelleren Ionen eigen ist, also positiv, wenn das Pulver Wasserstoffionen hergiebt, also sauer ist, negativ, wenn das Pulver eine Base ist, also OH-Ionen abzuspalten vermag. Ist es ein Salz, so wird die Platte positiv oder negativ, je nachdem, ob das positive oder negative Ion der Salze schneller ist. Etwas anders liegt die Sache, wenn die Platten selber Ionen zu bilden vermögen; bei Glas ist das z. B. sicher der Fall. Dann superponiren sich die durch die verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten verursachten Elektricitätsscheidungen. Würden z. B. beide Stoffe $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen abspalten können, so würden die Wirkungen der Diffusion in die adsorbirte Flüssigkeitsschicht sich gegenseitig abschwächen, liefert der eine Stoff $H^{\cdot}$-Ionen, der andere dagegen OH'-Ionen, so addiren sich die Wirkungen. Man kann sich die Sache übrigens auch folgendermaassen zurechtlegen. Jeder Stoff leitet etwas, jeder Stoff wird also auch als Elektrode wirken können; wenn nun Stoffe sich mit Zwischenlagerungen von Flüssigkeit berühren, so bilden sie eine gewöhnliche elektromotorisch wirksame Zelle, in welcher die Elektroden verschiedenes Potential haben. In ganz ähnlicher Weise wie oben erklärt Verf. das Coehn'sche Gesetz, dass sich ein Körper mit höherer Dielektricitätskonstante gegen einen solchen mit niederer D. E. positiv lade. Auch hier kann man die elektrolytische Lösungstension zur Erklärung heranziehen. Es würde daraus folgen, dass Stoffe mit höherer Dielektricitätskonstante auch eine grössere (positive) Lösungstension haben, d. h. ein grösseres Bestreben, positive Ionen auszusenden, oder was dasselbe ist, eine höhere, reduzirende Wirkung auf andere Körper ausüben können. Diese Erklärung reicht aber für gewisse Versuche nicht hin, z. B. für den Volta'schen Fundamentalversuch. In der zwischen zwei Metallen lagernden Wasserschicht werden sich sehr schnell Hydroxyde der Metalle bilden, und zwar schneller das Hydroxyd des unedleren Metalles. Die Hydroxyde werden von dem Metalle fortdiffundiren, das OH'-Ion als das schnellere vorauf, und werden die Metalle positiv geladen zurücklassen, und zwar um so mehr, je mehr Hydroxydionen dort entstanden waren. Es werden sich somit die unedleren Metalle gegen die edleren positv laden können.

E. Emich[1] hat den die theoretischen Erörterungen von Knoblauch bestätigenden Befund veröffentlicht, dass der wässrige Ueberguss über eine Glasplatte durch diese alkalisch wird, ferner, dass eine auf Aluminium, Zink, Eisen und Kupfer lagernde Wasserschicht

1) Monatshefte der Chemie 22. 670.

OH-Ionen in messbarer Menge enthält. Die hier in Betracht kommenden Resultate der Emich'schen Arbeit sind folgende: „Die Versuche begannen mit der Darstellung eines möglichst reinen Wassers. Dasselbe wurde mittels eines Kühlers aus Platin destillirt und gelangte mit anderen Materialien nicht in Berührung. Die Prüfung des Wassers (Rückstand von 100 ccm) mit Lackmusseide zeigte keine Reaktion. Das hierbei nothwendige Abdampfen geschah auf einem Wasserbade, dessen Heizflamme so angebracht war, dass die (sauren) Verbrennungsprodukte des Leuchtgases mit der zu prüfenden Flüssigkeit nicht in Berührung kommen konnten.

1. Schwefel. *α*) 2 kg käuflicher Stangenschwefel wurde mit Wasser abgespült. Die Lösung lieferte, durch (geprüftes) Papier filtrirt und eingedampft, einen auf empfindliches Lackmuspapier sauer reagirenden Rückstand. Mit Chlorcalciumlösung entstanden die charakteristischen Gypskrystalle, wodurch die Anwesenheit von Schwefelsäure erwiesen war. — *β*) 5 g Stangenschwefel wurde in einer Achatschale fein gepulvert, mit Wasser in einer Platinschale ausgezogen, dieses durch ein (geprüftes) Filter filtrirt und eingedampft. Der Rückstand reagirte auf Lackmusseide deutlich sauer. — 2. Kalkspat reagirt deutlich alkalisch, wenn man ihn (gleich gefälltem reinen $CaCO_3$) mit etwas Wasser verreibt und das Gemisch mit Lackmusseide prüft. Der Versuch gelingt auch mit empfindlichem Lackmuspapier. — 3. Die alkalische Reaktion des Kaliglimmers konnte nachgewiesen werden, wenn man ca. 5 g mit Wasser kurze Zeit in Berührung liess. Um eine geeignete Mineralprobe zu erhalten, wurde mit Hülfe eines Platinmeisselchens ganz aus dem Inneren einer grösseren schönen Tafel ein Stück herausgearbeitet und mittels des gleichen Instruments und einer Platinpinzette in möglichst dünne Blätter zertheilt. Diese gaben an reines Wasser alkalische Stoffe ab, deren Vorhandensein durch Lackmusseide festgestellt werden konnte."

Einfluss äusserer (nicht chemischer) Einflüsse auf die elektromotorische Kraft. — Eine recht interessante Untersuchung Ueber den Einfluss von Schwere und Druck auf elektromotorische Kräfte hat R. R. Ramsay[1] veröffentlicht. Bringt man, wie es schon Des Coudres bei ähnlichen Messungen gethan hat[2], zwei Elektroden desselben Metalles über einander in derselben Lösung an, so müssen

1) Physik. Rev. **13**. 1—30.

2) Jahrb. **3**. 18.

sie eine Potentialdifferenz gegen einander aufweisen, weil das Metall nach unten zu sinken strebt. Die maximale Arbeit, die man durch das Fallen einer Metallmasse von der einen Elektrode auf die andere erhalten kann, muss gleich der elektrischen Arbeit sein, die man verwenden muss, um das Metall wieder hinauf zu elektrolysiren. Beides kann man berechnen. Es ergiebt sich

$$E = g \cdot q \cdot h \text{ (Kat.} - n \text{ [Kat.} + \text{An.]),}$$

worin E die E. M. K. eines solchen Gravitationselementes ist, g die Erdbeschleunigung, h die Fallhöhe, q das von 10 Coulombs transportirte Grammäquivalent Wasserstoff, Kat. resp. An. die Aequivalente von Anion und Kation, n die Ueberführungszahl des Anions. In 10prozentiger Zinksulfatlösung wurden zwischen zwei 1 cm von einander entfernten Zinkamalgamelektroden Potentialdifferenzen von $-6{,}5 \times 10^{-8}$ und $-2{,}34 \times 10^{-8}$ Volt gefunden, während sich $-2{,}4 \times 10^{-8}$ Volt berechnen. Versuche an 10prozentiger Cadmiumsulfatlösung ergaben die Ueberführungszahl zu 0,738, in durchaus befriedigender Uebereinstimmung mit der von Jahn bestimmten Zahl 0,706 (vgl. S. 186).

Weiter untersuchte Ramsay den Einfluss des Druckes auf verschiedene Elemente. Die beiden Normalelemente Clark und Weston haben zwischen 1 und 300 Atmosphären einen linearen, positiven Druckkoefficienten, doch ist derselbe, wie bei allen Elementen, die keine starke Volumänderung bei Stromdurchgang erleiden, natürlich sehr klein. Das Daniell-Element hatte einen geringen negativen Druckkoefficient, das Element Zn | $ZnCl_2$ | AgCl | Ag verhielt sich unregelmässig, was auf die Belichtung zurückgeführt wurde. Beim Helmholtz-Element nimmt der Druckkoefficient mit wachsendem Druck ab, er ist aber positiv, d. h. die E. M. K. wächst mit steigendem Druck. Verf. glaubt, dass durch den Druck Temperaturänderungen eintreten, die zunächst den Wirkungen auf die E. M. K. entgegenarbeiten. Er schliesst das aus der Beobachtung, dass sich die E. M. K. bei Druckänderung langsam einstellt.

R. Paillot hat seine Versuche über die elektromotorische Kraft zwischen zwei Eisenelektroden in sehr verdünnter Essigsäure, deren eine sich in einem magnetischen Feld befindet, fortgesetzt und den Einfluss der Temperatur studirt. (Einfluss der Temperatur auf die elektromotorische Kraft der Magnetisirung.[1]) Seine Resultate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: Die elektro-

1) Comptes rendus **132**. 1318—1320.

motorische Kraft steigt schwach mit wachsender Temperatur, und zwar um so mehr, je grösser das magnetische Feld. Zum Vergleich machte Verf. ähnliche Versuche an dem stark diamagnetischen Wismut. Er fand, dass das magnetisirte Wismuth immer negativ gegenüber dem nichtmagnetisirten ist. Die E. M. K. zwischen magnetisirtem und unmagnetisirtem Wismuth vermindert sich mit wachsender Temperatur, doch ist dieser Temperatureinfluss ganz ausserordentlich schwach.

Dass die elektromotorische Wirksamkeit eines Metalles eine andere wird, wenn dasselbe durch Druck oder Zug beansprucht wird, ist eine schon häufig beobachtete Thatsache, doch liegen bisher wenig quantitative Messungen über diese Einflüsse vor. Diese Einflüsse haben eine grosse wirthschaftliche Bedeutung für die unterirdischen metallischen Leitungen, wie Gas- und Wasserröhren, Kabel etc., sowohl was die elektrolytische Auflösung durch ihre eigene elektromotorische Wirksamkeit anlangt, wie auch die Auflösung, die durch vagabondirende, von Starkstromleitungen herrührende Ströme erzeugt wird. Beide Vorgänge werden natürlich durch das infolge der Beanspruchung veränderte Potential in gleicher Weise, qualitativ wie quantitativ, beeinflusst. Ueber die Korrosion von Eisenröhren ist in den letzten Jahren mehrfach berichtet worden, und es ist sicher ein verdienstvolles Unternehmen von C. Hambuechen[1], dass er eine eingehende Experimentaluntersuchung über die Korrosion von Eisen unter verschiedenen Bedingungen unternommen hat. Die Korrosion des Eisens von Gas- oder anderen Leitungen unter der Erde ist auch nach der Ansicht des Verf. eine elektrolytische, indem entweder Lokalströme zwischen dem Eisen und seinen Verunreinigungen entstehen, wobei die positiveren Metalle schützend, die negativen Metalle und die Oxyde beschleunigend auf die Korrosion wirken, oder indem das Eisen mit anderem als andere Elektrode fungirenden Material in leitender Verbindung steht und die feuchte Erde den Elektrolyt bildet. Verf. untersuchte die Korrosion des Eisens durch einen von aussen zugeleiteten Strom, und er fand als Hauptresultat, dass die Erscheinungen dieselben waren wie bei der natürlichen Korrosion, gleiche Bedingungen vorausgesetzt. — Aus den Einzelresultaten sei Folgendes mitgeteilt. Sämmtliche Eisensorten lösen sich schneller auf, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht, ausgenommen Gusseisen, welches sich langsamer auflöst, weil es sich mit einer Schicht

1) Elektrometallurgist and Elektrochimist **1**. 73—75.

bedeckt, nach deren Entfernung die Auflösung wieder schneller geht. Bei ganz schwachen Strömen verändert Gusseisen seine Form oft nicht, wird aber locker, so dass sich eine Schicht von Eisentheilchen und Graphit abkratzen lässt. Lässt man es trocknen, so wird es wieder härter. Aehnliche Beobachtungen sind bei Gasröhren, die durch vagabundirende Erdströme angegriffen sind, beobachtet, die ebenfalls ihre Form beibehielten, aber unhaltbar wurden. Das Gusseisen wird zwar nur langsam aufgelöst (wegen der Oxydschicht), wird aber brüchig; die Ansicht, dass Gusseisen für Gasrohre geeigneter ist als Schmiedeeisen, ist also trügerisch. Angelaufenes Eisen bleibt oft auf der Oberfläche scheinbar intakt, wird dann aber unterfressen.

Eine eigenthümliche Erscheinung tritt bei dem Vergleich der Eisenstücke zu Tage, die in Kaliumnitrat-, Ammoniumsulfat- oder Ammoniumchloridlösungen anodisch polarisirt waren; die KNO_3-Lösungen ergaben eine gleichförmige Korrosion auf der ganzen Fläche, die NH_4Cl-Lösungen rundliche, die $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen längliche Löcher. Aus den Angaben des Verf. lässt sich eine Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung nicht konstruiren. —

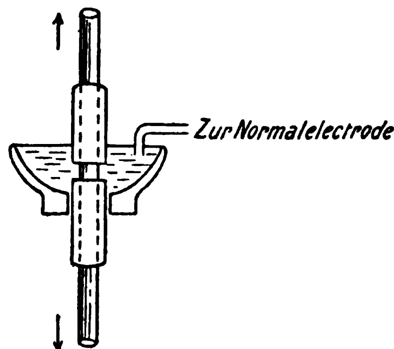


Fig. 25.

Eine weitere interessante Erscheinung ist, dass bearbeitete Eisentheile bei der Korrosion mehr angegriffen werden. Zum Beispiel sind Dampfkesselplatten, deren Nietlöcher gestanzt sind, an diesen Stellen weniger haltbar, als wenn die Nietlöcher gebohrt sind. Kabel zeigen oft an einigen Stellen starke Korrosion, während andere Stellen, die ganz nahe bei jenen sind, wie neu aussehen. Es lässt dies darauf schliessen, dass Eisen, welches einem Zug oder Druck ausgesetzt ist, sich leichter auflöst als ohne denselben. Um dies zu prüfen, bestimmte Verf. die elektromotorische Kraft von Eisen bei verschiedener Beanspruchung durch Zug. Die zu prüfenden Eisenrohre wurden durch den Boden einer Holzschale geführt und abgedichtet, die Schale mit Eisenchlorid gefüllt und die elektromotorische Kraft gegen eine Normalelektrode gemessen. Die Röhre wurde so mit nichtleitendem Material umgeben, dass nur ein schmaler Ring mit dem Elektrolyten in Berührung war, wie Fig. 25 zeigt. Die Eisenrohre wurden in einer Maschine einem messbaren

Zug ausgesetzt und die E. M. K. gegen die Normalelektrode als Abscisse, der Zug in Pfund als Ordinate eingetragen. In Fig. 31 ist zum Vergleich die Kurve „Zug | Verlängerung des Eisens“ eingetragen. Man sieht, dass die E. M. K. des Eisens bei Beanspruchung durch

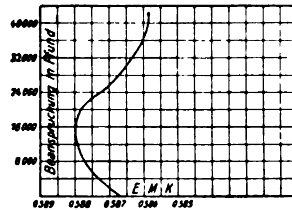


Fig. 26.
Hart gezogener Kupferdraht.

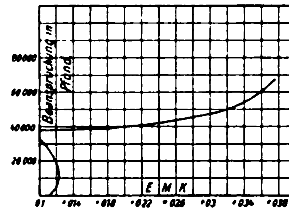


Fig. 27.
Maschinenstahl
(Beanspruchung als Zug).

Zug stark ansteigt, und zwar in etwa derselben Weise, wie die Ausdehnung durch Zug. Eine andere Kurve an Schmiedeeisen verläuft ganz ähnlich. Auch andere Metalle wurden untersucht, und lassen sich die Resultate am besten an den Kurventafeln (Fig. 26 bis 35) übersehen.

Man sieht, dass die chemische Aktivität durchweg mit der Beanspruchung ansteigt, so dass durch Zug oder Druck beanspruchtes,

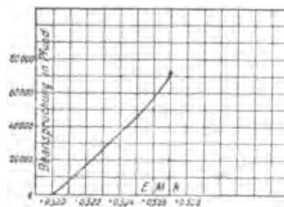


Fig. 28.
Zink (Beanspruchung als Zug).

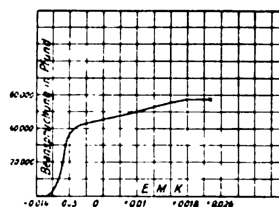
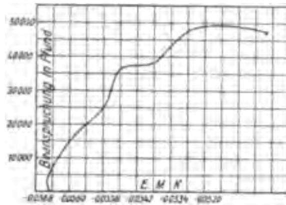


Fig. 29.
Schmiedeeisen
(Beanspruchung als Zug).

oder in Spannung befindliches Eisen sich leichter auflöst als in normalem Zustande. Daraus erklärt sich denn auch, dass gestanztes Eisenblech leichter korrodirt wird, als gebohrtes, dass die Kabel an den Stellen, wo sie gebogen sind, leichter zerstört werden als anderwo, dass überhaupt Eisen, welches ungleichmässig beansprucht wird, leichter korrodirt wird als gleichmässig beanspruchtes, also dass z. B. gut polirtes Eisen besser hält als unpolirtes, und dieses wieder besser als schlecht polirtes, weil man hier eine galvanische Kombination von zwei Metallen hat, dem positiveren, im Spannungszustande befind-

lichen, und dem negativeren, unbeanspruchten Eisen. — Dass nicht etwa die durch den Zug hervorgebrachte Wärme Ursache der E. M. K.-Aenderung ist, wurde dadurch gezeigt, dass der mit der Bunsen-



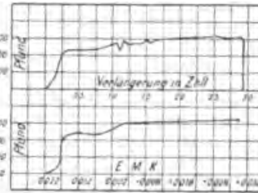
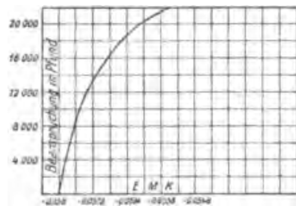


Fig. 30. Fig. 31.
Schmiedeeisen (Beanspruchung als Zug).

flamme erwärmte Stab nur ganz geringe, kaum messbare Aenderung der E. M. K. erleidet. — Die Versuche zeigen, dass die elektrolytische Lösungstension eines Metalles nicht allein von der chemischen Natur, sondern auch von der physikalischen Beschaffenheit abhängt.



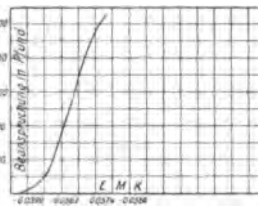
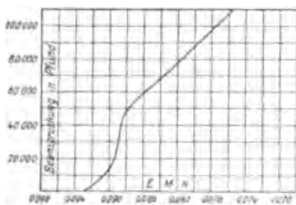


Fig. 32. Fig. 33.
Gusseisen (Beanspruchung als Zug).



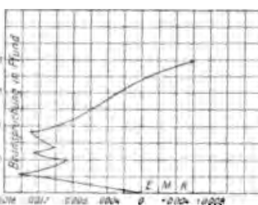


Fig. 34.
Werkzeugstahl
(Beanspruchung als Druck).

Fig. 35.
Maschinenstahl
(Beanspruchung als Druck).

Ein Versuch, die E. M. K.-Aenderung aus der Kraft des Zuges zu berechnen, verlief resultatlos, da die Rechnungsergebnisse nicht mit dem Versuch übereinstimmten, doch glaubt Verf., dass dieses Ziel durch genauere Messungen zu erreichen ist.

Spezielle Messung von Einzelpotentialen und der freien Energie von Reaktionen.

Messmethode. — Eine bequeme Kompensationsmethode für kleine elektromotorische Kräfte hat E. Bose[1] beschrieben. Ein Millivolt- und -amperemeter von Siemens & Halske hat 1 Ω Widerstand und 150 Skalentheile, erlaubt also bei der in Fig. 36 darge-

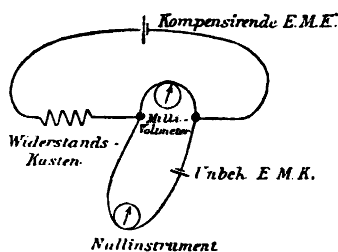


Fig. 36.

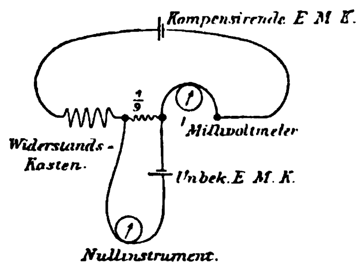


Fig. 37.

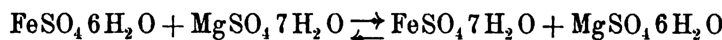
stellten und ohne Weiteres verständlichen Schaltung Messung von Spannungen bis 0,150 Volt durch Kompensation an den Klemmen des Instrumentes und einfaches Ablesen. Dasselbe Instrument ermöglicht nun die genaue Messung sehr viel kleinerer Spannungen unter Benutzung der dem Instrumente zur Strommessung beigegebenen Nebenschlusswiderstände von $\frac{1}{9}, \frac{1}{99}, \frac{1}{199}, \frac{1}{999}$ u. s. w. Hierzu legt man einen solchen Nebenschlusswiderstand vor das Millivoltmeter und kompensirt an dessen Enden. Man liest alsdann am Instrument das 9fache, 99fache u. s. w. der kompensirten elektromotorischen Kraft ab. Fig. 37 giebt die Skizze der einfachen Schaltung. Die Rechnung gestaltet sich überaus einfach und die Methode ermöglicht die genaue Messung äusserst kleiner Spannungen ohne Interpolation und ohne ein Normalelement, mit Hülfe eines beliebigen (auch unkalibrirten) Widerstandskastens, da dessen Werth ja gar nicht in die Messung eingeht. Die Kontrolle der Messungen ist durch eine Aichung des Instrumentes mit und ohne den betreffenden Nebenschluss leicht zu erbringen.

Eine von G. Bodländer erdachte sehr einfache und genaue Anordnung zu Potentialmessungen ist S. 233 beschrieben.

Freie Energie chemischer Reaktionen. — In einer Untersuchung Ueber die Bestimmung der Arbeit, welche die Ver-

1) Physikal. Zeitschr. **2**. 152.

wandtschaft leisten kann[1] hat E. Cohen nach Versuchen von A. W. Visser die freie Energie der Reaktion



$$FeSO_4\,6H_2O + MgSO_4\,7H_2O \rightleftarrows FeSO_4\,7H_2O + MgSO_4\,6H_2O$$

berechnet. Zunächst wurden die Wasserdampfspannungen der Salze bestimmt mit dem Bremer-Frowein'schen Tensimeter bei verschiedenen Temperaturen:

$MgSO_4\,7H_2O$		$FeSO_4\,7H_2O$	
t	Dampfdruck in mm Hg	*t*	Dampfdruck in mm Hg
30,75	18,96	30,67	21,76
40,02	37,90	39,96	39,94
41,42	41,89	—	—
43,40	48,37	44,45	52,86
47,45	64,31	46,43	59,63.

Aus den Zahlen berechnet sich die Bildungswärme des Magnesiumsulfatheptahydrates zu 3712 (calorimetrisch gefunden 3700), die des Ferrosulfatheptahydrates zu 1912 cal. Die Umwandlungstemperatur berechnet sich auf zwei Wegen zu 46,5 und 46,7, im Mittel 46,6. Unterhalb dieser Temperatur ist der Dampfdruck des Ferrosulfats grösser, dort findet also die Reaktion im Sinne obiger Reaktionsleichung von rechts nach links statt, oberhalb dieser Temperatur umgekehrt. Nach der Gleichung

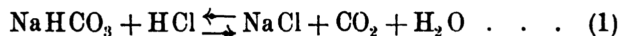
$$A = q\,\frac{P-T}{P}$$

kann die Reaktion bei der Temperatur T die Arbeit

$$A = 1880 - 5{,}632\ T\ \text{cal.}$$

leisten. q ist die Wärmetönung, welche die Umwandlung leistet, P die Umwandlungstemperatur. Verf. beabsichtigt die freie Energie der Reaktion elektromotorisch zu messen.

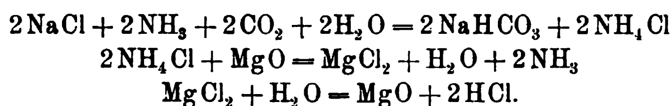
In der auf S. 80 erwähnten schönen Untersuchung von G. Bodländer und P. Breul Ueber die Bildung des Natriumbikarbonates wurde die freie Energie der Reaktion



$$NaHCO_3 + HCl \leftrightarrows NaCl + CO_2 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

berechnet. Die Reaktion verläuft bekanntlich von selber von links nach rechts, bei der Darstellung von Soda auf dem Umwege über Magnesiumchlorid wird jedoch der umgekehrte Vorgang erzwungen:

1) Livre Jubilaire dédié à H. A. Lorentz, Dec. 1900; Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 517—523. Arch. Neerl. sc. exact. et nat. (2) **5**. 295—305.



$$2\,NaCl + 2\,NH_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + 2\,NH_4Cl$$
$$2\,NH_4Cl + MgO = MgCl_2 + H_2O + 2\,NH_3$$
$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl.$$

Die Wärmetönung der Reaktion 1 von links nach rechts ist negativ, und zwar wurden —4020 cal. gefunden, wenn 1 Mol HCl mit 1 Mol $NaHCO_3$ in gesättigter Kochsalzlösung reagiren. Die freie Energie der Reaktion muss natürlich positiv sein, da sonst die Reaktion nicht von selbst verlaufen könnte, und demgemäss ist auch der Temperaturkoefficient der freien Energie positiv und ziemlich gross. Reaktion 1 ist umkehrbar. Leitet man Kohlensäure in Kochsalz, so bildet sich spurenweise Bikarbonat. Man kann berechnen, bis zu welcher Konzentration der HCO_3'-Ionen Bicarbonat gebildet wird. Dafür betrachten wir zunächst die Reaktion, welche beim Einleiten von Kohlensäure in reines Wasser stattfindet:



$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'.$$

Die Gleichgewichtskonstante lautet:

$$k_1 = \frac{c_{H^{\cdot}} \cdot c_{HCO_3'}}{c_{H_2O} \quad c_{CO_2}}.$$

Wird die Kohlensäure unter Atmosphärendruck eingeleitet, so ist ihre Konzentration $= 1$ zu setzen, ebenso ist die Konzentration des reinen Wassers gleich 1 zu setzen, also

$$k_1 = c_{H^{\cdot}} \cdot c_{HCO_3'}.$$

k_1 lässt sich aus Leitfähigkeitsmessungen berechnen. 1 Liter Wasser löst 0,04354 Mol CO_2 bei 16°. Davon sind 0,264 % dissociirt, so dass die Konzentration der Wasserstoffionen = 0,000115 Mol/Liter ist. Sie ist gleich derjenigen der HCO_3'-Ionen, so dass bei 16°

$$k_1 = (0{,}000115)^2 = 1{,}324 \times 10^{-8}$$

ist. Bei 20° löst ein Liter etwa 0,04025 Mol CO_2, woraus für 20° folgt:

$$k_1 = 1{,}222 \times 10^{-8}.$$

Ist der Kohlensäuredruck nicht 1, sondern c_{CO_2} Atmosphären, so ist

$$c_H = 1{,}15 \times 10^{-4} \sqrt{c_{CO_2}}.$$

Die Lösung wird also saurer, wenn man den Druck des CO_2 erhöht, was sich dadurch experimentell nachweist, dass phenolphtaleïnhaltiges kohlensaures Wasser durch Erhöhung des Kohlensäuredruckes sich tiefer roth färbt. Nimmt man statt reinen Wassers eine normale Kochsalzlösung, so wird ein Theil der HCO_3'-Ionen unter Bildung undissociirten Natriumbikarbonates weggefangen, es wird also $c_{HCO_3'}$ kleiner; also muss die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen nach obiger

Gleichgewichtsgleichung steigen. Auch das lässt sich durch Phenolphtaleïn qualitativ nachweisen. Es lässt sich berechnen, dass in solcher Lösung

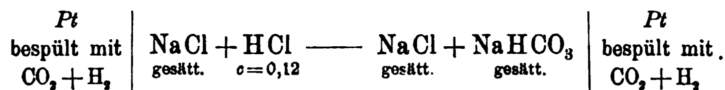
$$c_{H^{\cdot}} = 1,4 \times 10^{-4} \sqrt{c_{CO_2}}$$

ist.

Es ist nun von Funk vorgeschlagen worden, die Kohlensäure unter solchem Druck einzuleiten, dass das Gleichgewicht so weit verschoben wird, dass eine übersättigte Lösung $NaHCO_3$ entsteht, dasselbe also auskrystallisirt und abgepresst werden kann. Aus der Löslichkeit des $NaHCO_3$ in solchen Lösungen lässt sich der Kohlensäuredruck berechnen, der dazu nöthig wäre. Verff. berechneten 3,3-Millionen Atmosphären; der Vorschlag von Funk ist also undurchführbar.

Wohl aber kann dieser Werth dazu dienen, die freie Energie der Reaktion 1 zu berechnen. Um die Reaktion 1 von rechts nach links zu erzwingen, muss man eine Arbeit, z. B. elektrisch, aufwenden, die gleich der Arbeit ist, die man nöthig hat, ein Mol Kohlensäure von dem Druck 1 auf den Druck $3,3 \times 10^6$ Atmosphären zusammenzupressen. Die Arbeit ergiebt sich aus den Gasgesetzen zu 49,6 PS sek. $= 3,72 \times 10^8$ gcm. In Calorien ausgedrückt, ergiebt es 8700 Cal., und in elektrischem Maasse 36 480 Joule. Leitet man die Kohlensäure nicht unter Atmosphärendruck, sondern unter 0,5 ein, z. B. zu gleichen Theilen gemischt mit einem anderen Gas, so ist die aufzuwendende Arbeit $= 3,894 \times 10^8$ gcm $=$ 9110 cal $=$ 38 180 Joule oder Wattsekunden für die Umsetzung von 1 Mol NaCl in 1 Mol $NaHCO_3$. Da dazu 96 600 Coulombs nöthig sind, so ist die freie Energie der Reaktion in Volt $= 0,395$.

Eine Kette, die dem Vorgang der Gleichung 1 von links nach rechts entspricht, ist



Pt bespült mit $CO_2 + H_2$ | NaCl + HCl (gesätt., $c = 0,12$) —— NaCl + $NaHCO_3$ (gesätt., gesätt.) | *Pt* bespült mit $CO_2 + H_2$.

In dem einen Gefäss (Fig. 38) befindet sich eine solche Lösung von Salzsäure, wie sie entstehen müsste, wenn Kohlensäure auf gesättigte Kochsalzlösung unter so starkem Druck einwirkt, dass eben Bikarbonat ausfällt (annähernd berechnet), mit NaCl als Bodenkörper, in dem anderen Gefässe ist eine Lösung, gesättigt an NaCl und $NaHCO_3$, mit beiden Salzen als Bodenkörper. In g strömt ein Gemisch von CO_2 und H_2 zu gleichen Theilen ein, tritt durch g' in das zweite Gefäss über und verlässt letzteres durch g''. h ist ein

mit Flüssigkeit gefüllter Heber. Die Kette ist eine einfache Konzentrationskette von Wasserstoffionen, gehorcht also der Nernst'schen Formel

$$E = 0{,}058 \log \frac{c_{H^\cdot}}{c'_{H^\cdot}}.$$

Die aktive Masse der H˙-Ionen in der 0,12 normalen Salzsäure, die mit NaCl gesättigt ist und in welche CO_2 geleitet wird, ist, wie ebenfalls annäherungsweise berechnet wurde, gleich 0,2; $C'_{H^\cdot}$ ist $= 6{,}11 \times 10^{-8} \cdot C_{CO_2}$, $C_{CO_2} = 0{,}5$: also $E = 0{,}3953$, derselbe Werth, wie er sich oben aus dem Kohlensäuredruck ergab. Die Uebereinstimmung musste sich ergeben, da in beiden Fällen mit denselben Annahmen (in Bezug auf die Dissociation der Salze, der Erhöhung der aktiven Masse der H˙-Ionen in der Salzsäure infolge der Gegenwart der anderen Stoffe etc.) gerechnet wurde. Ob diese Annahmen aber berechtigt waren, kann nur das Experiment zeigen. Die obige Kette wurde nach der Poppendorf'schen Methode (wegen der praktischen Anordnung am Schluss dieses Referates besprochen) zu 0,3985 Volt gefunden. Vergleicht man noch einmal die erhaltenen Werthe bei 20°:

		Arbeit nöthig zur Umsetzung von 1 Mol	
	Volt	Joule	PK-Sek.
aus dem Kohlesäuredruck berechnet	0,3953	38780	51,88
nach der Nernst'schen Formel berechnet . .	0,3953	—	—
beobachtet	0,3985	38472	52,27,

so kann man die Uebereinstimmung in Anbetracht der Unsicherheiten der Rechnung eine vorzügliche nennen.

Aus der Gesammtenergie —4020 cal = —0,1728 Volt und der freien Energie +0,3985 Volt ergiebt sich der Temperaturkoefficient $\frac{dE}{dT} = 0{,}00195$. Es wurden E. M. K. bei verschiedenen Temperaturen gemessen. So ergab sich bei 16,5° und einem Gehalt des Gases von 66,21% der Werth 0,38185 Volt, bei 27,3° und 44,75% dagegen 0,4137. Rechnet man die Werthe um auf 50% CO_2, so ist

bei 16,5°	$E = 0{,}3889$
bei 27,3°	$E = 0{,}4110$
für 10,8° Erhöhung	$= 0{,}0221$, also pro Grad 0,00205,

was mit dem berechneten 0,00195 vollkommen genügend übereinstimmt.

Verff. besprechen zum Schluss noch die Additivität der freien Energien und berechnen die freie Bildungsenergie des festen $NaHCO_3$. Wir entnehmen daraus folgende Zusammenstellung:

	Bildungswärme in Joule	freie Bildungsenergie
HCl verdünnt	164000	139110
H_2O flüssig	286000	216060
CO_2 Gas	406000	406000
NaCl fest	408000	405660
$NaHCO_3$ fest	492000	850290.

Die von den Verff. benutzte Anordnung zur Messung der E. M. K. nach der Konpensationsmethode ergiebt sich aus Fig 39. *E* ist die zu messende Kette, *G* das Nullinstrument. *A* ist eine konstante Stromquelle, kurzgeschlossen durch die Widerstände: Brückenwalze mit 15,8 Ω; *K*, bestehend aus 9 hintereinander geschalteten Widerständen von je 15,8 Ω und $Z = 158\ \Omega$, zusammen also 316 Ω. Ist $A = 2$ Volt, so liegt zwischen je zwei Knöpfen des Widerstandes *K*

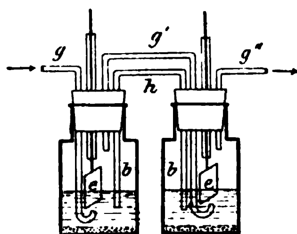


Fig. 38.

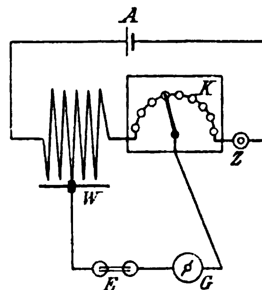


Fig. 39.

ein Spannungsabfall von 0,1 Volt, eben so zwischen den Klemmen der Walze. Durch das Rädchen der letzteren lässt sich der Spannungsabfall zwischen *W* und *G* bis auf 0,00001 Volt ablesen, da die Walze in 1000 Theile getheilt ist, und $^1/_{10}$ Theil sich noch abschätzen lässt. Zwischen *W* und der Kurbel lassen sich also alle Spannungen von $^1/_{100000}$ bis 1 Volt abschalten. Sind Spannungen zwischen 1 und 2 Volt zu messen, so wird *Z* zwischen *K* und *W* geschaltet. Soll genauer gemessen werden, so macht man *Z* 190 oder 1900 mal so gross als den Widerstand der Walze; die Genauigkeit wird dadurch auf das 10 resp. 100fache gesteigert.

A. Klein liefert in der Arbeit Ueber die Aenderung der freien Energie bei der Bildung einiger schwerlöslicher Metallsalze[1] einen weiteren Beitrag zu der derzeit wichtigsten Aufgabe der Elektrochemie, nämlich der Aufstellung einer möglichst vollständigen Tabelle über die freien Energien chemischer Reaktionen.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**. 361—371.

	Zusammensetzung der Kette	Reaktion in der Kette
1	Pb | $PbCl_2$–0,01 n. KCl | 1,0 n. KNO_3 | 0,01 n. KBr–$PbBr_2$ | Pb (beiderseits 1,0 n. KNO_3)	$PbCl_2$ (fest) + 2 KBr (gel.) = $PbBr_2$ (fest) + 2 KCl (gel.)
2	Pb | $PbBr_2$–0,01 n. KBr | 1,0 n. KNO_3 | 0,01 n. KJ – PbJ_2 | Pb (beiderseits 1,0 n. KNO_3)	$PbBr_2$ (fest) + 2 KJ (gel.) = PbJ_2 (fest) + 2 KBr (gel.)
3	Pb | $PbCl_2$—0,01 n. KCl | 1,0 n. KNO_3 | 0,01 n. KJ—PbJ_2 | Pb (beiderseits 1,0 n. KNO_3)	$PbCl_2$ (fest) + 2 KJ (gel.) = PbJ_2 (fest) + 2 KCl (gel.)
4	Pb | $PbCl_2$–0,01 n. KCl | 1,0 n. KNO_3 | 0,01 n. K_2SO_4–$PbSO_4$ | Pb (beiderseits 1,0 n. KNO_3)	$PbCl_2$ (fest) + K_2SO_4 (gel.) = $PbSO_4$ (fest) + 2 KCl (gel.)
5	Pb | $PbBr_2$ –0,01 n. KBr | 1,0 n. KNO_3 | 0,01 n. K_2SO_4–$PbSO_4$ | Pb (beiderseits 1,0 n. KNO_3)	$PbBr_2$ (fest) + K_2SO_4 (gel.) = $PbSO_4$ (fest) + 2 KBr (gel.)
6	Pb | PbJ_2–0,01 n. KJ | 1,0 n. KNO_3 | 0,01 n. K_2SO_4–$PbSO_4$ | Pb (beiderseits 1,0 n. KNO_3)	PbJ_2 (fest) + K_2SO_4 (gel.) = $PbSO_4$ (fest) + 2 KJ (gel.), (über 8° umgekehrt)
7	Cu | CuBr — 0,01 n. KBr | 1,0 n. KNO_3 | 0,01 n. KJ — CuJ | Cu (beiderseits 1,0 n. KNO_3)	CuBr (fest) + KJ (gel.) = CuJ (fest) + KBr (gel.)
8	Ag | AgCl–0,01 n. KCl | 1,0 n. KNO_3 | 0,01 n. KBr–AgBr | Ag (beiderseits 1,0 n. KNO_3)	AgCl (fest) + KBr (gel.) = AgBr (fest) + KCl (gel.)
9	Ag | AgBr–0,01 n. KBr | 1,0 n. KNO_3 | 0,01 n. KJ–AgJ | Ag (beiderseits 1,0 n. KNO_3)	AgBr (fest) + KJ (gel.) = AgJ (fest) + KBr (gel.)
10	Ag | AgCl—0,01 n. KCl | 1,0 n. KNO_3 | 0,01 n. KJ—AgJ | Ag (beiderseits 1,0 n. KNO_3)	AgCl (fest) + KJ (gel.) = AgJ (fest) + KCl (gel.)

Elektromotorische Kraft in Volt π	Temperaturkoefficient der E. M. K. $\frac{d\pi}{dT}$	Aenderung der freien Energie $F = \pi \cdot 23079 \cdot n$	Aenderung der gebundenen Energie $G = -23079 \cdot T \frac{d\pi}{dT}$	Aenderung der Gesammtenergie $F + G$	Wärmetönung der Reaktion in Grammkolorien Q
0,0081 Volt bei — 0,1° 0,0062 „ „ + 23,1° 0,0045 „ „ + 39,5°	— 0,000093	304,6	1251,3	1555,9	3560
0,0473 Volt bei 0,0° 0,0384 „ „ 25,2° 0,0345 „ „ 39,5°	— 0,000313	1869,1	4211,4	6080,5	5770
0,0549 Volt bei — 0,1° 0,0449 „ „ + 23,1° 0,0388 „ „ + 39,5°	— 0,000402	2155,6	5409,0	7564,6	9330
0,0502 Volt bei — 0,1° 0,0529 „ „ + 23.1° 0,0553 „ „ + 39,7°	+ 0,000130	2418,7	— 1749,2	669,5	— 2480
0,0426 Volt bei — 0,1° 0,0465 „ „ + 23,1° 0,0503 „ „ + 39,7°	+ 0,000199	2095,6	— 2675,6	— 580,0	— 6040
— 0,0046 V. bei — 0,2° + 0,0084 „ „ + 23,1° + 0,1062 „ „ + 39,7°	+ 0,000514	281,6	— 6916,0	— 6624,4	— 11810
0,2096 Volt bei — 0,2° 0,2041 „ „ + 23,1° 0,1979 „ „ + 39,7°	— 0,000305	4744,4	2051,9	6796,3	6495
0,1572 Volt bei — 0,1° 0,1514 „ „ + 23,1° 0,1477 „ „ + 39,7°	— 0,000241	3467,3	1524,6	4991,9	4260
0,2141 Volt bei 16°	— 0,00013	4945,2	874,6	5819,8	6310
0,3727 Volt bei 15°	— 0,00014	8609,6	941,9	9651,5	10570

Es wurden die elektromotorischen Kräfte einiger Ketten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, daraus nach der bekannten Gibbs-Helmholtz'schen Formel

$$\pi = \frac{Q}{n \cdot 23079} + T\frac{d\pi}{dT}$$

die Wärmetönung Q berechnet (π Potentialdifferenz, T absolute Temperatur, n Werthigkeit der Reaktion) und die Q-Werthe mit den thermochemisch gefundenen Werthen verglichen. Auf Reinheit der Reagentien wurde grosse Sorgfalt verwendet (die Verunreinigungen verriethen sich dadurch, dass die Elemente auch nach längerer Zeit keine konstanten Werthe annahmen), als Elektroden dienten Bleiamalgam (1 bis 2%), Kupferamalgam (3%), resp. elektrolytisch versilberte Silberplättchen. Als Lösungsmittel für die Elektrolyte diente normale KNO_3-Lösung, in welcher die Salze zu $^1/_{100}$ n.-Lösungen gelöst wurden. Die Temperatur konnte innerhalb einiger hundertstel Grade mehrere Tage konstant gehalten werden. Als Genauigkeitsgrad der E. M. K.-Bestimmungen giebt Verf. $\pm$ 0,0002 Volt an, des Temperaturkoefficienten $\pm$ 0,00001 Volt. Die Tabelle auf S. 234 und 235 ist nach dem Muster der Tabelle der bekannten Arbeit von Bugarszky[1] zusammengestellt. Der Strom in den Ketten geht von rechts nach links, in der Kette 6 unter 8° von links nach rechts, über 8° von rechts nach links. Kette 9 und 10 enthält berechnete Werthe. Die Werthe von π, $T\frac{d\pi}{dT}$ und G beziehen sich auf 18,5°. — Die Uebereinstimmung zwischen der berechneten Gesammtenergie und den thermochemischen Daten ist bei den Bleisalzen sehr mangelhaft, wahrscheinlich sind hier letztere falsch, worauf schon Ostwald aufmerksam gemacht hat. Verf. glaubt nicht, dass der Verlauf der Reaktion ein anderer ist, als in der Tabelle angegeben, z. B. etwa Doppelsalzbildung. Die Uebereinstimmung bei den Cu- und Ag-Salzen ist recht gut. Besonders interessant sind die dem Berthelot'schen Prinzip widersprechenden endothermen Reaktionen

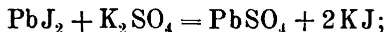


$$PbCl_2 + K_2SO_4 = PbSO_4 + 2KCl,$$



$$PbBr_2 + K_2SO_4 = PbSO_4 + 2KBr,$$

sowie die unter 8° endotherme, über 8° exotherme Reaktion

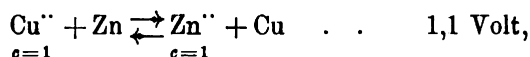


$$PbJ_2 + K_2SO_4 = PbSO_4 + 2KJ;$$

hier ist bei 8° die E. M. K. der entsprechenden Kette = Null, also F = Null und $-T\frac{d\pi}{dT} = Q$.

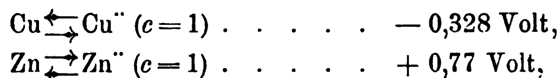
1) Jahrb. 4. 62, 63.

Elektrodenpotentiale. — Eine der wichtigeren, vielleicht der wichtigsten Aufgaben für die Elektrochemie ist, wie wir oben schon hervorhoben, die Aufstellung einer Tabelle von „Aenderungen der freien Energie" für alle Reaktionen, wie wir schon eine Tabelle der „Aenderungen der Gesammtenergie", d. h. Wärmetönungen besitzen. Da die Messung der Aenderung der freien Energie in den meisten Fällen am besten elektrochemisch durch Potentialmessungen gelingt, dürfte es praktisch sein, die Zahlen in Volt wiederzugeben. Da die freien Energieänderungen additive Grössen sind, d. h. diejenige einer Gesammtreaktion sich additiv zusammensetzt aus Energiegrössen, die den einzelnen Theilen der Reaktion eigenthümlich sind, so tabellirt man am besten nicht die Zahlen für die Gesammtreaktion, sondern für die einzelnen Reaktionstheile, wie man ja auch nicht die Molekulargewichte sämmtlicher Verbindungen tabellirt, sondern die für die Komponenten gültigen Grössen, die Atomgewichte,' aus denen sich jene additiv ergeben, um so die Tabelle weniger voluminös aber gleich inhaltreich zu gestalten. Wir werden also in den Tabellen z. B. nicht aufnehmemen



$$\underset{c=1}{Cu^{\cdot\cdot}} + Zn \rightleftarrows \underset{c=1}{Zn^{\cdot\cdot}} + Cu \quad . \; . \quad 1{,}1 \text{ Volt},$$

sondern



$$Cu \leftrightarrows Cu^{\cdot\cdot}\ (c=1) \; . \; . \; . \; . \; . \quad -0{,}328 \text{ Volt},$$
$$Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot}\ (c=1) \; . \; . \; . \; . \; . \quad +0{,}77 \text{ Volt},$$

woraus wir durch Addition den obigen Werth 1,1 Volt finden. Kennen wir n solcher Potentiale, so können wir daraus die freie Energie von $\frac{n\,(n-1)}{2}$ -Reaktionen berechnen. Ebenso sollte man in den thermochemischen Tabellen nicht die Reaktionswärmen, Wärmetönungen der ganzen Reaktionen aufnehmen, sondern dieselben ebenfalls in ihre „Theilwärmen", wie Haber das in der gleich zu erwähnenden Arbeit zu nennen vorschlägt, zerlegen, was ja übrigens Ostwald in seiner allgemeinen Chemie schon ziemlich weitgehend durchgeführt hat.

Eine sorgfältige Zusammenstellung der Aenderungen der freien Energie bei dem Uebergang von Metall in Metallion haben wir in der vorjährigen[1] Arbeit von Wilsmore. Doch ist es natürlich wünschenswerth, auch die Potentiale von Reaktionen anderer Art, wie Oxydations- oder Reduktionsreaktionen, in die Tabelle so ein-

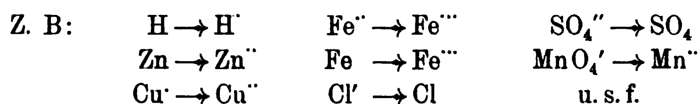
1) Jahrb. 7. 184.

zureihen, dass man durch Addition dieser Potentiale miteinander oder mit den Metall → Ion-Potentialen die elektromotorische Kraft von Ketten aller Art berechnen kann. Hierfür hat nun Haber in einer Arbeit: Bemerkungen über Elektrodenpotentiale[1] einen erheblichen Schritt vorwärts gethan, indem er einheitliche und nicht misszuverstehende Bezeichnnngen für das Einzelpotential vorschlägt, und einige in der Litteratur vorkommende Bestimmungen auf dieselbe Grundlage zurückführt. Bevor wir jedoch die Arbeit von Haber besprechen, werden wir die Frage etwas genauer präcisiren.

Jedem Stoff ist eine mehr oder weniger starke Reduktionskraft eigen, er kann mehr oder weniger reduzirende Wirkungen ausüben, und demgemäss weniger oder mehr starke Oxydationskraft haben, da sich Oxydation und Reduktion gegenüberstehen wie + und —, wie Wärme und Kälte, wie positive und negative Elektricität. Man braucht also nur sich ein Bild von der Reduktionskraft zu machen, und hat damit zugleich ein Bild von der Oxydationskraft. Da wir die reduzirende Wirkung eines Stoffes nur erkennen können, wenn er wirklich reduzirend wirkt, also eine Reaktion veranlasst, so können wir nicht die absolute Reduktionskraft bestimmen, sondern nur die relative, das ist das Verhältniss der Reduktionskraft eines Stoffes zu derjenigen eines anderen. Wie wir für die Wärme einen Nullpunkt willkürlich wählen mussten, (den Schmelzpunkt des Eises), bevor wir den absoluten Nullpunkt kannten, wie wir für die Elektricität einen Nullpunkt willkürlich annehmen müssen (das durchschnittliche Potential der Erde und ihrer Umgebung), da wir keinen Körper mit der Elektricität Null darstellen können, so müssen wir auch hier einen Nullpunkt willkürlich wählen, um die Reduktionskraft zahlenmässig ausdrücken zu können. Als System, welches die Reduktionskraft Null hat, hat Nernst vorgeschlagen, eine Säure zu wählen, die in einem Liter ein Gramm Wasserstoffionen enthält, in Berührung mit Wasserstoffatomen (H), in der Dichte, wie ein mit molekularem Wasserstoff (H_2) bei Atmosphärendruck gesättigtes Metall sie aufweist. Statt des Metalles kann man jeden beliebigen anderen Stoff nehmen, auch die Säure selbst, die H_2 löst, der Stoff muss nur der Reaktion $H_2 = H + H$ einen so kleinen chemischen Widerstand entgegensetzen, dass er die verbrauchten Wasserstoffatome schnell genug nachliefert, um messbare Effekte zu erhalten; die Wahl des Stoffes ist also eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, nicht der Reaktionskraft.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1043—1053.

In der Sprache der Elektrochemie bedeutet Reduktion und Oxydation einen Austausch elektrischer Ladungen. Ein Stoff wird oxydirt, oder übt Reduktion aus, wenn er positive Ladungen aufnimmt, also beim Uebergang vom neutralen Zustand in denjenigen positiver Ionen, oder beim Uebergang von einem einfach positiv geladenen in ein doppelt geladenes Ion, oder beim Uebergang von einem negativen Ion in den neutralen Zustand etc. Er erleidet Reduktion, übt also Oxydation aus, bei den umgekehrten Vorgängen.



In allen diesen Fällen übt die Reaktion Reduktion aus, d. h. der von einem Zustand in den anderen übergehende Stoff wird oxydirt, wenn die Reaktionen im Sinne der Pfeile verlaufen, und umgekehrt. Die Reaktionskraft dieser Reaktionen ist abhängig von der aktiven Masse der links und rechts stehenden Stoffe. Es giebt ein Verhältniss der aktiven Masse, bei der das Uebergangsbestreben von rechts nach links ebenso gross ist, wie von links nach rechts. Bei den Metallen, bei denen die aktive Masse des neutralen Metalles konstant ist, muss es eine Ionenkonzentration geben, bei welcher das Uebertrittsbestreben $M \rightarrow M^{\cdot}$ ebenso gross ist als des $M^{\cdot} \rightarrow M$. Dort ist die Reduktionskraft Null, das Metall hat gegen die Lösung des Potential Null. Es ist bisher nicht gelungen, eine solche Konzentration bei den Metallen zu finden, da die Tropfelektrode in dieser Beziehung versagt hat. Wir müssen also uns darauf beschränken, die Reduktionskraft der Reaktion $M \rightarrow M^{\cdot}$ mit der der Reaktion $H \rightarrow H^{\cdot}$ $(c = 1)$ zu vergleichen. Wir suchen also für die verschiedenen Metalle Ionenkonzentrationen ${}_0c$, die so beschaffen sind, dass das Metall in Verbindung mit seinen Ionen in dieser Konzentration ${}_0c$ eine ebenso grosse Reduktionsenergie hat, wie Wasserstoff in Verbindung mit Wasserstoffionen in der Konzentration $c = 1$. Bei dieser Konzentration herrscht Gleichgewicht, $M + M^{\cdot}\,(c = {}_0c) = H + H^{\cdot}\,(c = 1)$, Wasserstoff wird weder reduzirt noch oxydirt. Nach dem Satz von Ostwald: zwei Systeme, die mit einem dritten im Gleichgewicht sind, sind es auch untereinander, sind auch z. B. die Systeme $Cu + Cu^{\cdot\cdot}\,(c = {}_0c_{Cu})$ und $Zn + Zn^{\cdot\cdot}\,(c = {}_0c_{Zn})$ ebenfalls im Gleichgewicht, sie haben gleiche Reduktionsenergie. Der Abstand der Konzentration ${}_0c$ von der Normalität giebt uns ein Maass des Unterschiedes zwischen der Reduktionsenergie des Wasserstoffes und der des betreffenden Metalles. Der osmotische Druck der Ionen in einer Lösung

von der „Gleichgewichtskonzentration" des Metalles ist gleich der „elektrolytischen Lösungstension", aber entgegengesetzten Vorzeichens. Ganz Aehnliches gilt für alle reduzirbaren oder oxydirbaren Systeme. Man wird immer ein Konzentrationsverhältniss zwischen den rechts und links der Gleichung stehenden Stoffen auffinden können, so dass die Reduktionskraft gleich der von Wasserstoff in normaler Wasserstoffionenkonzentration ist. Im elektrischen Maass ergiebt sich die Reduktionskraft, wenn man unter Heranziehung der Gasgesetze die Arbeit berechnet, die das System zu leisten im Stande ist, wenn ein Grammäquivalent von der Ionenkonzentration $_0c$ auf $c = 1$ sinkt, oder die man aufwenden muss, um die Konzentration von $_0c$ auf $c = 1$ zu bringen. Man ordnet nun alle oxydirbaren und reduzirbaren Stoffe nach der Gleichgewichtskonzentration, führt aber nicht die Zahlen dafür an, sondern aus praktischen Gründen die freien Energieänderungen in Volt, die beim Uebergang der Stoffe von der Konzentration $_0c$ auf die Konzentration $c = 1$ ins Spiel treten, gemäss der Formel von Nernst:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{_0c}{_1c}.$$

Diese E-Grösse hat Nernst „Elektrolytische Potentiale" genannt.

Haber[1] [illegible] Bemerkungen [illegible] ϵ_{p_T} zu be- [illegible] Temperatur T [illegible] Ostwald'sche als [illegible] wenn man sie auf die [illegible] Bemerkungen [illegible] $H = 0$ [illegible] angeführten [illegible] Nernst'sche [illegible] zu wählen, welche [illegible]

[illegible] Wilson [illegible] wenn positive E- [illegible] bei Vorgängen [illegible]

[illegible]

wenn Zn¨ von der Konzentration ${}_0c_{zn}{}^{\cdot\cdot}$ auf die Konzentration $c_{zn}{}^{\cdot\cdot}$ sinkt. Sie ist

$$2 \cdot EF = RT \ln \frac{{}_0c_{zn}{}^{\cdot\cdot}}{c_{zn}{}^{\cdot\cdot}}$$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{{}_0c_{zn}{}^{\cdot\cdot}}{c_{zn}{}^{\cdot\cdot}} = \frac{RT}{2F}\left(\ln \frac{{}_0c_{zn}{}^{\cdot\cdot}}{{}_1c_{zn}{}^{\cdot\cdot}} + \ln \frac{{}_1c_{zn}{}^{\cdot\cdot}}{c_{zn}{}^{\cdot\cdot}}\right),$$

worin ${}_1c$ Normalität bedeutet, und $\ln {}_1c = o$ ist.

$$E = ep_T - \frac{RT}{2F} \ln c_{zn}{}^{\cdot\cdot};\ ep_T = \frac{RT}{2F} \ln \frac{{}_0c_{zn}{}^{\cdot\cdot}}{{}_1c_{zn}{}^{\cdot\cdot}}.$$

Wasserstoff bei dem Druck B ist einfach als anderes Metall zu behandeln. Seine Gleichgewichtskonzentration ist nicht $= 1$, wie die des Wasserstoffes bei Atmosphärendruck, sondern B, so dass sein elektrolytisches Potential in Nernst'scher Zählweise ist:

$$ep_T = \frac{RT}{F} \cdot \ln \sqrt{B}.$$

Für das elektrolytische Potential der Chlorelektrode gilt ähnliches. Im übrigen ist dasselbe noch nicht genau bekannt, da die Zahlen verschiedener Forscher erheblich von einander abweichen. Bei der Jodelektrode ist die Reaktion $J_3' \rightleftarrows J_2 + J'$ zu berüksichtigen. Wilsmore giebt mit Reserve — 0,52 Volt an, aus den Messungen Crotoginos würde sich — 0,663 berechnen.

Bei der Ferro-Ferri-Elektrode ist der Vorgang



$$Fe^{\cdot\cdot} + (+) = Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Die Arbeit ist wieder $E.F$, und nach der Gleichung von van't Hoff

$$E = 0{,}1993 \cdot 10^{-3}\, T\left(\log^{10} K - \log^{10} \frac{c_{Fe}{}^{\cdot\cdot\cdot}}{c_{Fe}{}^{\cdot\cdot}}\right).$$

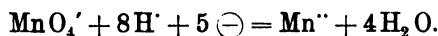
Für 17° ergiebt sich, wenn man

$$0{,}1983 \cdot 10^{-3} \cdot 290 \log K = ep_{17} \text{ setzt,}$$

$$E = ep_{17} - 0{,}0575 \log \frac{c_{Fe}{}^{\cdot\cdot\cdot}}{c_{Fe}{}^{\cdot\cdot}},$$

ep berechnet sich aus den Daten von Peters zu — 0,710 Volt.

An der Permanganatelektrode ist der Vorgang



$$MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5(-) = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O.$$

Die Arbeit ist $-5 \cdot E \cdot F$, und die van't Hoff'sche Gleichung:

$$-E = \frac{0{,}1983 \cdot 10^{-3} \cdot T}{5}\left(\log K - \log \frac{c_{Mn^{\cdot\cdot}} \cdot c^4_{H_2O}}{c_{MnO_4'} \cdot c^8_{H^{\cdot}}}\right).$$

Der Werth für c_{H_2O} ergiebt sich aus dem Dampfdruck, denn es verhält sich $c^0{}_{H_2O}$ zu c_{H_2O} wie der Dampfdruck des reinen Wassers (δ) zu dem Dampfdruck des Wassers in der Lösung (δ'); $c^0{}_{H_2O}$ ist die Wasserkonzentration im reinen Wasser. Da man dieselbe = 1 zu setzen pflegt, so ist $c_{H_2O} = \delta'/\delta$. In verdünnter Lösung kann man ohne grosse Fehler $\delta' = \delta$ setzen, so dass $c_{H_2O} = 1$ wird. Die Gleichung lautet dann, wenn

$$ep = -\frac{0{,}1983 \cdot 10^{-3} \cdot 291}{5} \log K$$

gesetzt wird:

$$E_{18} = ep_{18} + \frac{0{,}0575}{5} \log \frac{c_{Mn^{\cdot\cdot}}}{c_{MnO_4'} \cdot c^8{}_{H^{\cdot}}}.$$

Verf. erörtert diese Elektrode eingehend und schliesst daran Betrachtungen, über die Wasserstoffsuperoxydelektrode. Schliesslich berechnet Verf. die Wärmetönungen einer Anzahl von Elektrodenvorgängen, und vergleicht die daraus nach der Thomson'schen Regel berechneten Volts mit den gemessenen E. M. K.-Werthen. Aus dem Unterschied lässt sich der Temperaturkoefficient der E. M. K. der Elektrodenvorgänge nach der Helmholtz-Gibbs'schen Gleichung ermitteln.

Vorgang	Wärme pro Valenz	Volt berechnet nach Thomsons Regel	Volt, gemessen
$MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$	40468	— 1,75	— 1,76
$CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 3\ominus = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O$	40300	— 1,74	— 1,40
$MnO_2 + 4H^{\cdot} + 2\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O$	34594	— 1,50	— 1,63
$FeCy_6''' + \ominus = FeCy_6''''$	26900	— 1,16	— 0,713
$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus = 2H_2O$	46200	— 2,00	— 1,70
$Cl_2 + 2\ominus = 2Cl'$	39900	— 1,73	— 1,675 (25° C.)
$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus = Fe^{\cdot\cdot}$	12100	— 0,52	— 0,987 (17° C.)
$Cu^{\cdot\cdot} + \ominus = Cu^{\cdot}$	circa Null	— 0,0	— 0,79 (25° C.)

Unter Voraussetzung, das $\frac{dE}{dT}$ zwischen T und T'^0 konstant ist, ergiebt sich aus der Helmholtz'schen Gleichung die Beziehung

$$\frac{23110 \cdot ep_T + Q}{23110 \cdot ep_{T'} + Q} = \frac{T}{T'}.$$

Ist auch die Wärmetönung Q konstant, so ergiebt sich dieselbe Gleichung aus der bekannten van't Hoff'schen Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

E. Rothé[1] hat in einer Arbeit Ueber die elektromotorischen Kräfte bei der Berührung und die Theorie der Ionen mit Hülfe eines Kapillarelektrometers den Einfluss der Konzentration der die Quecksilberelektrode bespülenden Lösungen auf die E. M. K. untersucht. Das Quecksilber wurde mit einem unlöslichen Quecksilbersalz beschüttet, das mit der bespülenden Lösung (Schwefelsäure resp. Salzsäure) gleiches Anion hatte. Für die verschiedensten Konzentrationen wurden die Kurven ‚Stellung des Quecksilbermeniskus — polarisirende E. M. K.' aufgestellt und aus ihnen die E. M. K. bestimmt, die dem Maximum der Oberflächenspannung entsprach.

g H_2SO_4 pro Liter	9	9,91	32,5	99,2	195,2	315	458,8
E. M. K. in Volt	0,874	0,876	0,885	0,91	0,94	0,985	1,0435
g HCl in Liter	5,4	37,15	72	142	193,5		
E. M. K. in Volt	0,555	0,568	0,583	0,618	0,638.		

Qualitativ lässt sich diese Aenderung nach der osmotischen Theorie der Stromerzeugung ohne weiteres voraussehen, denn je konzentrirter die Säure, desto weniger löslich ist das Quecksilbersalz, desto weniger Quecksilberionen sind vorhanden, also desto grösser ist das Potential des Quecksilbers gegen die Lösung. Verf. erhält durch Subtraktion der Nernst'schen Formel für die E. M. K. an der Berührung der Lösungen und einer von Couette thermodynamisch entwickelten Formel für Konzentrationsketten mit Ueberführung eine Formel, die mit der Nernst'schen Formel identisch ist. Die $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration lässt sich aber aus der Löslichkeit des Quecksilbersalzes und der Zurückdrängung derselben durch Zusatz der betreffenden Anionen berechnen. In die Nernst'sche Formel eingesetzt, ergiebt es ziemlich gute Uebereinstimmung mit den Beobachtungen.

Eine grosse Anzahl Messungen verschiedener Metalle gegen Metallsalzlösungen sowie auch von Elektroden zweiter Art hat Frau Prof. Haber (Cl. Immerwahr) in ihrer S. 87 erwähnten Arbeit angestellt.[2] Der Text zu der Arbeit ist schon auf S. 87 besprochen worden, so dass hier nur die erhaltenen Werthe mit den von der Verf. gegebenen Anmerkungen wiedergegeben zu werden brauchen.

1) Comptes rendus **132**. 1478—1480. (1900).
2) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 477—483.

Tabelle I. Quecksilbersalz-Messungen.

Nr.	Salz	Elektrolyt[1] Formel	Elektrolyt[1] Konzentration[2]	$Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen-konzentration[3]	Relat. Potent.[4]
1	Hg_2CrO_4	K_2CrO_4	0,05	$3,5 \cdot 10^{-6}$	— 0,5900
2	Hg_3PO_4	Na_2HPO_4	0,05	$6 \cdot 10^{-12}$	— 0,4202
3	Hg_2CO_3	K_2CO_3	0,046	$1,9 \cdot 10^{-13}$	— 0,3760
4	Hg_2Cl_2	KCl	0,05	$5,5 \cdot 10^{-14}$	— 0,3598
5	$Hg_2(CNS)_2$	KCNS	0,05	$1,1 \cdot 10^{-15}$	— 0,3094
6	NH_3-Kompl.	NH_4OH	0,052	$2,4 \cdot 10^{-17}$	— 0,2614
7	Hg_2Br_2	KBr	0,05	$6,5 \cdot 10^{-18}$	— 0,2440
8	Hg_2O	$Ba(OH)_2$	0,025	$1,2 \cdot 10^{-19}$	— 0,1930
9	NH_3-Kompl.	NH_4OH	0,790	$8,8 \cdot 10^{-21}$	— 0,1594
10	Hg_2J_2	KJ	0,05	$2,9 \cdot 10^{-24}$	— 0,0566
11	Hg_2S	H_2S	0,067	$1 \cdot 10^{-32}$	+ 0,1930
12	HgCN	KCN	0,05	$2,7 \cdot 10^{-35}$	+ 0,2690
13	Hg_2S	NaHS	0,05	$8,3 \cdot 10^{-42}$	+ 0,4610

Tabelle II. Kupfersalz-Messungen.

1.

Nr.	Cu-Salz	Elektrolyt[1] Formel	Elektrolyt[1] Konzentration[2]	$Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen-konzentration[3]	Relat. Potent.[4]
1	Acetat in ges. Lösung	Na-Acetat	0,05	$6,6 \cdot 10^{-2}$	— 0,303
2	$CuCO_3$	K_2CO_3	0,046	$4,2 \cdot 10^{-6}$	— 0,179
3	$Cu(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	0,00016	$3 \cdot 10^{-8}$	— 0,116
4	$Cu(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	0,025	$5 \cdot 10^{-9}$	— 0,093
5	CuO aus heisser Lösung gefällt	$Ba(OH)_2$	0,025	$1,8 \cdot 10^{-11}$	— 0,021
6	CuO durch Glühen von $Cu(NO_3)_2$ dargestellt	$Ba(OH)_2$	0,025	$1,2 \cdot 10^{-19}$	+ 0,221[5]
7	CuS	H_2S	0,067	$8,4 \cdot 10^{-12}$	— 0,011
8	CuS	NH_4HS	0,05	$2,5 \cdot 10^{-34}$	+ 0,653
9	CuS	NaHS	0,05	$2,5 \cdot 10^{-35}$	+ 0,683
10	Weinsäurekomplex Cu = 0,033 Mol pro Liter	Seignette-salz	0,166	$2,3 \cdot 10^{-9}$	— 0,083

Anm. 1. Bezüglich der Kolumne „Elektrolyt" ist zu bemerken, dass derselbe bei den Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalz-Messungen ausserdem in Bezug auf KNO_3 normal war, bei den Cadmium- und Zinksalz-Messungen an KCl.

Anm. 2. Konzentration bedeutet hier, wie in allen übrigen Tabellen, die Anzahl Mol pro Liter.

Anm. 3. Die hier verzeichneten Ionenkonzentrationen sind relative, auf die einer äquivalent-normalen Mercuronitratlösung = 1 bezogene $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen; nach dem von Neumannn l. c. gefundenen relativen Potential —0,751.

Anm. 4. Relatives Potential bedeutet, dass das Potential der n-Kalomelelektrode entsprechend den Messungen von Wilsmore (Jahrb. 7. 183) zu —0,283 Volt, gegen Wasserstoff in n-$H^{\cdot}$-Lösung = 0, angenommen wurde.

Anm. 5. Es scheint, als ob dieses Potential einem wirklichen Gleichgewichtszustande nicht entspräche, da die Differenz der Ionenkonzentration bei den beiden CuO-Lösungen eine so ungemein grosse ist. Jedoch ist kaum anzunehmen, dass bei der letzteren eine mangelnde Sättigung vorliegt, da dieselbe fünf Tage geschüttelt und an drei Tagen gemessen wurde. Die Messungen, die am zweiten und dritten Tage vorgenommen wurden, zeigten nur noch unerhebliche Differenzen.

Zu Tabelle II. Kupfersalz-Messungen.

2.

Nr.	Cu-Salz	Elektrolyt Formel	Elektrolyt Konzentration	Cu$^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration Anf.-Werth[4]	Cu$^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration End-Werth	Relat. Potential Anf.-Werth	Relat. Potential End-Werth
1	NH_3-Kompl. Cu = 0,0053 Mol pro Liter	NH_4OH	0,084	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-14}$	— 0,108	+ 0,049
2	NH_3-Kompl. Cu = 0,017 Mol pro Liter	NH_4OH	0,269	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-15}$	— 0,077	+ 0,080
3	NH_3-Kompl. Cu = 0,0053 Mol pro Liter	NH_4OH	0,402	$9 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-16}$	+ 0,135	+ 0,133
1	KCN-Kompl.[1]	KCN	0,05	$7 \cdot 10^{-21}$	konstant	— 0,256	konstant
2	KCN-Kompl.[2]	KCN	0,05	$3{,}6 \cdot 10^{-24}$	$2{,}4 \cdot 10^{-22}$	+ 0,354	+ 0,300
3	KCN-Kompl.[3]	KCN	0,05	$2{,}8 \cdot 10^{-44}$	$2{,}5 \cdot 10^{-37}$	+ 0,947	+ 0,742

Anm. 1. Der KCN-Komplex Nr. 1 war eine gesättigte Lösung, die so gemessen wurde, dass in jedem Gläschen Niederschlag im Ueberschuss dauernd vorhanden war.

Anm. 2. Nr. 2 war aus der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung Nr. 1 durch Verdünnen mit einem gleichen Volumen n-KNO_3 + 0,05 n-KCN dargestellt. Die Konzentration dieser Lösung ist demnach gleich $^1/_2$ der Konzentration Nr. 1.

Anm. 3. Nr. 3 war ebenfalls aus dem Filtrat Nr. 1 durch Verdünnen mit n-KNO_3 + 0,05 n-KCN dargestellt, und zwar betrug die Konzentration 0,091 der Konzentration von Nr. 1.

Anm. 4. Diese Zahlen sind nicht etwa als exakte Grössen zu betrachten, sondern sind nur zur Orientirung über die Konzentrationsänderung berechnet worden.

Zu Tabelle II. Kupfersalz-Messungen.

3. Messungen an Cuprosalzen.

Cu-Salz	Elektrolyt Formel	Elektrolyt Konzentration	Cu$^{\cdot}$-Ionenkonzentration	Relat. Potent.
CuCl	HCl	0,05	1	— 0,188
CuBr	KBr	0,05	$9{,}3 \cdot 10^{-2}$	— 0,127
CnJ	KJ	0,05	$2 \cdot 10^{-5}$	+ 0,090
CuCNS	KCNS	0,05	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	+ 0,203

Tabelle III. Bleisalz-Messungen.

Salz	Elektrolyt Formel	Elektrolyt Konzentration	$Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen-konzentration [1]	Relat. Potent.
$Pb(NO_3)_2$ äqu. norm.	—	—	0,108	+ 0,160
$Pb(NO_3)_2$ äqu. norm.	KNO_3	1	0,024	0,179
$PbCl_2$	KCl	0,5	$4,23 \cdot 10^{-4}$	0,2310
$PbCl_2$	KCl	0,05	$4,9 \cdot 10^{-3}$	0,1996
$PbCl_2$	KCl	0,005	$6,2 \cdot 10^{-3}$	0,1966
$PbCl_2$	KCl	0,05	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,2016
$Pb(CNS)_2$	KCNS	0,05	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,2110
$PbBr_2$	KBr	0,05	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,2100
PbJ_2	KJ	0,05	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,2630
$PbCrO_4$	$^1/_2 K_2CrO_4$	0,05	—	0,253
Phosphat	$^1/_2 Na_2HPO_4$	0,05	Anf. $1,6 \cdot 10^{-5}$	0,273
			Ende $1,6 \cdot 10^{-7}$	0,332
Carbonat	$^1/_2 K_2CO_3$	0,05	Ende $1,2 \cdot 10^{-9}$	0,394
$Pb(CN)_2$	KCN	0,05	Anf. $2 \cdot 10^{-6}$	0,299
			Ende $1,8 \cdot 10^{-10}$	0,419
PbS	NaHS	0,05	—	+ 0,507

Anm. 1. Die Konzentrationen wurden auf die einer gesättigten wässrigen $PbCl_2$-Lösung bezogen, deren Werth nach von Ende (Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**. 129 [1901]) zu $0,0194 = Pb^{\cdot\cdot}$ angenommen wurde.

Tabelle IV. Cadmiumsalz-Messungen.

1. Lösliche Salze.

Salz	Zusätze	Relat. Ionenkonzentration, bezogen auf die von $CdCl_2 + KNO_3 = 0,5$ Mol	Relat. Potent.
$CdCl_2$ äqu. norm.	—	—	+ 0,3990
$CdBr_2$ 0,88 äqu. norm.	—	—	0,4040
CdJ_2 äqu. norm.	—	—	0,3950
$CdCl_2$ äqu. norm.	n.-KNO_3	= 0,5 gesetzt, unbekannt	0,4020
$CdBr_2$ 0,88 äqu. norm.	n.-KNO_3	$3,6 \cdot 10^{-1}$	0,4060
CdJ_2 äqu. norm.	n.-KNO_3	$0,67 \cdot 10^{0}$	0,3982
$CdCl_2$ äqu. norm.	n.-KCl	$1 \cdot 10^{-1}$	0,4220
$CdBr_2$ 0,88 äqu. norm.	n.-KBr	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,4420
CdJ_2 äqu. norm.	n.-KJ	$0,7 \cdot 10^{-2}$	0,4570
$CdSO_4$ äqu. norm.	—	$1,6 \cdot 10^{0}$	+ 0,3870 [1]

Anm. 1. Unsicher.

2 Niederschläge.

Nr.	Salz	Elektrolyt Formel	Elektrolyt Konzentration	Rel. Ionenkonz. bezogen auf d. v. $CdCl_2 + KNO_3$ = 0,5 Mol	Relat. Potential
	Chromat	$^1/_2 K_2CrO_4$	0,05	—	+ 0,439 bis 0,433
	Phosphat	$^1/_2 Na_2HPO_4$	0,05	$4,2 \cdot 10^{-3}$	+ 0,463
	Hydroxyd Anfangszust.	NaOH	0,05	$3,1 \cdot 10^{-3}$	0,467
	Hydroxyd Endzustand	—	—	$8,5 \cdot 10^{-7}$	0,572
	Carbonat	$^1/_2 K_2CO_3$	0,05	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,499
1	Cyanidniederschlag	KCN	0,05	$7 \cdot 10^{-5}$	0,515
	NH_3-Komplex, klare Lösung Cd = 0,191 äqu. norm.	NH_4OH	0,955	—	0,639
2	Cyankomplex, klare Lös. aus Nr. 1 hergestellt Cd = 0,33 äqu. norm.	KCN	0,666	$7 \cdot 10^{-13}$	0,751
3	Cyankomplex, klare Lösung, direkt dargest. Konzentrationen wie oben	KCN	0,666	$2,6 \cdot 10^{-13}$	+ 0,764
	Sulfid, aus der Cyankomplexlösung gefällt	NaHS	0,037	—	+ 0,821 bis 0,799

Tabelle V. Zinksalz-Messungen.

Salz	Elektrolyt Formel	Elektrolyt Konzentration	$Zn^{\cdot\cdot}$-Ionenkonz. bezogen auf n. $^1/_2$-$ZnSO_4$ = 0,1 Mol $Zn^{\cdot\cdot}$	Relat. Potential = − 0,283 + π Volt
		Lösliche Salze.		
$ZnSO_4$ äqu. norm.	KNO_3	1-n.	0,1[1]	+ 0,801
$ZnCl_2$ äqu. norm.	KNO_3	1-n.	0,53	0,7822
ZnBr äqu. norm.	KNO_3	1-n.	0,88	0,7732
ZnJ_2 1,005 äqu. norm.	KNO_3	1-n.	1,27	0,7684
$ZnCl_2$ 0,960 äqu. norm.	KCl	1-n.	0,24	0,790
$ZnBr_2$ 0,965 äqu. norm.	KBr	1-n.	0,56	0,779
ZnJ_2 1,005 äqu. norm.	KJ	1-n.	1,12[2]	+ 0,770
		Niederschläge.		
Chromat	$^1/_2 K_2CrO_4$	0,05	—	+ 0,767 bis 0,771
Phosphat	$^1/_2 Na_2HPO_4$	0,05	$1,8 \cdot 10^{-2}$	+ 0,823
Hydroxyd	NaOH	0,05	$0,8 \cdot 10^{-2}$	0,833
Carbonat	$^1/_2 K_2CO_3$	0,05	$2,3 \cdot 10^{-7}$	0,967
Cyanid	KCN	0,05	$8,9 \cdot 10^{-9}$	1,009
Cyankomplex klare Lösung $ZnSO_4$ = 0,332	KCN	0,66	—	1,187
			—	1,207
Zinkatlösung	NaOH	0,940	$2,4 \cdot 10^{-16}$	1,232
Sulfid	NaHS	0,05	—	1,267
Sulfid	NaHS	0,39	$9,6 \cdot 10^{-19}$	+ 1,303

Anm. 1. Berechnet aus Gefrierpunktsbestimmungen von Arrhenius (1888).

Anm. 2. Dieser unmöglich hohe Werth zeigt, dass die Annahme bezüglich $ZnSO_4$ zu hoch ist oder anderweitige Komplikationen vorliegen.

Berthelot hat aus dem chemischen Verhalten verschiedener Silbersorten, mit denen er in den letzten Jahren Versuche angestellt hat, den Schluss gezogen, dass es verschiedene Modifikationen des Silbers gebe. Er hat jetzt dieselben elektrochemisch untersucht (Ueber die elektrochemischen Beziehungen der allotropen Zustände der Metalle, insbesondere des Silbers[1]), hat aber nichts Sicheres feststellen können. Zwar lädt sich gehämmertes Silber in $^1/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung stets positiv gegen die verschiedenen Modifikationen, doch verschwindet die Potentialdifferenz schon in wenigen Minuten, so dass eine Bestimmung der E. M. K. nicht möglich war.

S. B. Christy hat eine sehr umfangreiche Arbeit Die Elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen veröffentlicht, die auch in deutscher Uebersetzung erschienen ist.[2] Die Uebersetzung wimmelt allerdings von Versehen, doch sind dieselben wohl zum Theil dem Uebersetzer, nicht dem Autor zuzuschreiben.[3] Verf. giebt zunächst eine gedrängte Uebersicht über die gesammte elektrochemische Theorie, zu kurz, um einem Nichteingeweihten verständlich zu sein, für den fortgeschritteneren Elektrochemiker aber zu lang. Sachlich ist aber gegen die Darstellung nichts einzuwenden. Verf. tadelt, dass „die Anhänger der Trennungstheorie die Wirkung des Solventen zu sehr ignorirt haben." Weiter beschreibt Verf. sehr eingehend die von ihm benutzten Methoden, um das Einzelpotential von Metallen gegen eine Cyanidlösung zu ermitteln. Es sind die bekannten Substitutions- und Kompensationsmethoden eines Elementes, gebildet aus einer Normalelektrode und dem zu untersuchenden Einzelpotential.

Zunächst wird eine Tabelle und Kurventafel mitgetheilt, die die rohgemessenen Potentiale von 41 Metallen und Mineralien gegen Cyankalilösungen von den Konzentrationen 1, 0,1, 0,01 und 0,001 Mol/Liter enthalten. Sodann werden Messungen mitgetheilt, die

1) Comptes rendus **132**. 732—734.

2) Elektroch. Zeitschr. 8. 49—58.

3) Die Arbeit beginnt: „Die Praxis der Cyanid-Prozesse der Goldgewinnung hat Veranlassung gegeben zur Entdeckung vieler wichtiger Widersprüche ähnlicher chemischer Analogieen, welche sowohl die Theorie wie die Praxis der Kunst durch scharfsinnigere und schwieriger zu machende Unterscheidungen verdunkeln, als es diejenigen sind, welche die alten Metaphysiker erfreuten." Uff!! Solvents ist durchgängig mit „der Solvent" übersetzt, auch in wörtlich citirten Sätzen deutscher Autoren. Dass Le Blanc das Wort „der Solvent" statt „Lösungsmittel" gebraucht haben sollte, ist nicht wahrscheinlich. Derartige Uebersetzungsfehler finden sich sehr viel, wie „total getrennte Lösungen" statt „dissociirte Lösungen" etc.

v. Oettingen[1] veröffentlicht hat, und mit den Messungen des Verf. verglichen. Es ist nicht überall Uebereinstimmung vorhanden, was übrigens auch nicht zu erwarten war, da Oettingen auf die Menge des in der Kaliumcyanidlösung vorhandenen Metalles keine Rücksicht genommen hat. Immerhin sind die Zahlen für die Cyanidlaugerei von Werth, weshalb wir sie wiedergeben, weil die Originalarbeit schwer zugänglich ist. Die zahlreichen Werthe von Christy geben wir nicht alle wieder, sondern in Form der von ihm mitgetheilten, zusammenfassenden Tabelle.

Oettingen bestimmte, wie gesagt, das Potential der Metalle gegen reine KCN-Lösungen. Die Potentiale änderten sich natürlich mit der Zeit, weil sich die Lösung durch die Berührung mit den Metallen änderte. Zu deuten sind aber die Aenderungen nicht allein durch Vergrösserung der Ionenkonzentration der Metalle in der Lösung, weil sie bald positiv, bald negativ waren. Folgende Tabelle enthält die Potentiale bei 25° gegen die Normalelektrode, und zwar zu Beginn der Messung und nach einiger, nicht näher definirter Zeit. Zuweilen blieben die Werthe konstant, was in der Tabelle durch ein (*k*) angedeutet ist.

	$^1/_1$ KCN	0,1 KCN	0,01 KCN	0,001 KCN	0,001 KCN + 1,5 Au
Au	+ 0,34 bis 0,306	+ 0,18 bis 0,218	− 0,092 bis − 0,056	− 0,414 bis − 0,474	− 0,020 bis − 0,170
Ag	+ 0,330 bis 0,314	+ 0,176 (*k*)	− 0,020 (*k*)	− 0,34 bis 0,2	− 0,308 bis − 0,330
Cu	+ 0,890 bis 0,924	− 0,68 bis + 0,648	− 0,212 bis + 0,380[2]	− 0,550 bis − 0,230	—
Hg	+ 0,162 bis 0,200	+ 0,008 bis 0,024	+ 0,056 (*k*)	—	—
Ni	− 0,29 bis + 0,194	− 0,466 bis − 0,392	− 0,550 bis − 0,488	− 0,560	—
Co	+ 0,182 bis 0,196	+ 0,118 bis 0,220[3]	− 0,168 bis − 0,24	—	—
Fe	+ 0,056 bis − 0,146	+ 0,034 bis − 0,012	− 0,054 bis + 0,022	− 0,008 bis + 0,050	—
Fe_2O_3	− 0,674 bis − 0,7	− 0,796 bis − 0,720	− 0,824 bis − 0,750	—	—
PbO_2	+ 0,160 (*k*)	+ 0,110 bis + 0,118	− 0,062 bis + 0,07	− 0,006 (*k*)	—
Pb	+ 0,164 (*k*)	+ 0,128 (*k*)	+ 0,12 (*k*)	+ 0,12 (*k*)	+ 0,126 (*k*)
Zn	+ 0,924 bis 0,940	+ 0,78 bis 0,8	+ 0,56 bis 0,604	+ 0,480 (*k*)	—

Weitere Messungen von Oettingen sind:

Au | AuCl, konz. = — 1,64 bis 1,42[4] Au | Königswasser = — 1,09

Au | $^1/_1$ $AuCl_3$ = — 1,134 Au | KCNS ges. = — 0,26 bis + 0,03[4]

1) Journ. chem. and Metallurg. Soc. S.-Africa Januar und Februar 1899.

2) Das Potential wechselt plötzlich von — 0,121 auf + 0,38 und bleibt dann konstant.

3) Beim Bewegen der Flüssigkeit plötzlich wechselnd.

4) Sehr veränderlich.

Au | $^1/_1$ KCNS = — 0,36[1]
Au | 0,1 KCNS = — 0,4
Au | KCN ges. = + 0,5
Au | K_2S = + 0,14
Au | Na_2S = 0 bis + 0,136
Ag | KCN ges. = + 0,536
Cu | KCN ges. = + 1,154
Zn | KCN ges. = + 1,196.

Christy selber zieht seine Messungen in folgender Tabelle zusammen:

Konzentration	Zn	Cu	Au	Ag	Pb	Hg	Fe
1	+ 0,945	+ 0,930	+ 0,420	+ 0,340	+ 0,200	+ 0,150	— 0,030
10^{-1}	+ 0,870	+ 0,680	+ 0 265	+ 0,195	+ 0,160	+ 0,050	— 0,090
10^{-2}	+ 0,775	+ 0,430	+ 0,090	+ 0,055	+ 0,110	+ 0,040	— 0,120
10^{-3}	+ 0,415	— 0,050	— 0,310	— 0,310	+ 0,070	— 0,190	— 0,130
10^{-4}	+ 0,385	— 0,250	— 0,450	— 0,420	+ 0,050	— 0,590	— 0,140
10^{-5}	+ 0,355	— 0,270	— 0,565	— 0,460	+ 0,040	— 0,600	— 0,150
10^{-6}	+ 0,330	— 0,280	— 0,620	— 0,495	+ 0,040	— 0,635	— 0,160
Wasser	+ 0,280	— 0,320	— 0,720	— 0,570	+ 0,040	— 0,640	— 0,200

Die Konzentrationen in dieser Tabelle beziehen sich auf Kaliumcyanid. In keinem Falle ist etwas über den Gehalt der Lösung an Metallion angegeben oder gefolgert. Allerdings betont Verf. an einer Stelle, dass man nur dann konstante Werthe erwarten kann, wenn man die Cyankalilösung mit dem betreffenden Metallcyanid sättigt. Ob er das gethan hat, ist nicht erwähnt. Verf. verlangt aber, dass die Werthe sich logarithmisch mit der Konzentration ändern, und wo sie es nicht thun, knüpft er Betrachtungen über die Ionenkonzentration des Metalles an. Er scheint darnach das KCN mit dem Metallcyanid gesättigt zu haben. Für jede Konzentration und jedes Metall sind mehrere Messungen gemacht, die aber nicht sehr gut stimmen. Bei der Ausrechnung der in obiger Tabelle stehenden „Mittelwerthe“ muss Verf. den einzelnen Messungen sehr verschiedenes Gewicht beigelegt haben; warum, ist nicht angegeben. So fand er für Cu | 0,01 KCN die Zahlen + 0,37 + 0,146 + 0,310 + 0,356 + 0,149 und berechnet damit den wahrscheinlichsten Mittelwerth 0,430(!); für Cu | 0,001 KCN fand er + 0,158, — 0,104 — 0,068 — 0,048 — 0,151, Mittelwerth — 0,050. Die Mittelnahme ist also nicht ganz einwandsfrei.

Ferner wurde auch Gold gegen KCl und KOH gemessen:

$c =$	$^1/_1$	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001
KCl	— 0,487	— 0,510	— 0,523	— 0,533		
KOH	— 0,381	— 0,422	— 0,468	— 0,486	— 0,505	— 0,526.

1) Sehr veränderlich.

Zum Schluss wurden Lösungsversuche des Goldes in Cyankali gemacht. Bis zu etwa 0,00025 normaler KCN-Lösung löst sich kein Gold, wenn Sauerstoff abwesend ist, je höher die Konzentration wird, desto schneller löst sich das Gold. Bei der Konzentration von $0{,}25 \cdot 10^{-3}$ ist aber das Potential Au | KCN gegen die Calomelelektrode nach des Verf. Versuchen annähernd —0,3 Volt, also etwa so gross wie die Zersetzungsspannung des Wasserstoffes aus normaler Wasserstoffionenlösung. Ueberhaupt deckt sich die Kurve „Auflösungsgeschwindigkeit | KCN-Konzentration" fast mit derjenigen „Potential | KCN-Konzentration", wenigstens bei höheren Konzentrationen von etwa 0,002 ab. Ist Sauerstoff vorhanden, so beginnt die Auflösung bei etwa derselben Konzentration, wird aber bei höheren Konzentrationen sehr viel stärker als ohne Sauerstoff. Verf. diskutirt seine Befunde mit Hülfe der Dissociationstheorie und findet, dass man sie erklären kann, doch muss darauf hingedeutet werden, dass seine Diskussionen der zahlenmässigen Grundlage entbehren, da über die Ionenkonzentration nichts bekannt ist. Dass der Sauerstoff, ob er als O_2 oder als Superoxyd vorhanden ist, die Auflösung erleichtert, wurde auch an einer Kette gezeigt, die aus zwei gegeneinander geschalteten Goldelektroden bestand, eine in sauerstofffreier, die andere in sauerstoffhaltiger Cyanidlösung stehend. Der Strom floss von der freien zur haltigen Lösung durch die Lösung. Schliesslich werden die theoretischen Arbeiten von Maclaurin[1] und Bodländer[2] besprochen; Verf. schliesst sich der Anschauung von Bodländer über den Mechanismus der Goldauflösung an.

Passivirung von Metallen. — In einem vorläufigen Bericht über Passivirung, Passivität und Aktivirung des Eisens hat H. L. Heathcote[3] einige Beobachtungen mitgetheilt, aus welchen wir Folgendes entnehmen. Gezogenes Eisen wird von reiner Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht sofort passiv gemacht (die Säure enthielt geringe Mengen salpetriger Säure). Auch Säure von 1,25 spez. Gewicht wirkt noch passivirend, doch greift sie das Eisen sofort an, so wie dieses herausgehoben wird. Mitunter hält dieser Angriff aber plötzlich ohne erkennbare Ursache inne, und das Eisen wird wieder und bleibt passiv. Elektrolytisches Eisen wird mit 1,4-Säure sofort passiv. Angelaufenes Eisen wird von 1,2-Säure angegriffen, ist also nicht passiv, in 1,3-Säure wird es passiv. Von den

1) Journ. Chem. Soc. 13 728.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896. 583.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. 37. 368—373.

weiteren Mittheilungen interessirt uns hier besonders, dass bei anodischer Auflösung des Eisens in Schwefelsäure periodische Schwankungen auftreten, auch ergeben sich Stromschwankungen, wenn man Eisen in einem passivirenden Medium als Kathode benutzt. Wurde ein Strom mit der E. M. K. 0,75 Volt durch zwei aktive Eisenelektroden in 1,245-Salpetersäure geleitet, so sank der Strom, wenn die Anode passiv wurde über den Nullpunkt hinaus und kehrt sich um, um dann langsam auf Null zurückzugehen. Zum Schluss bespricht Verf. einige scheinbare Analogien zwischen der Uebertragbarkeit der Aktivität durch ein längeres, passives Drahtende hindurch mit der Fortpflanzung längs eines Nervs. Vgl. Finkelstein: Ueber passives Eisen, Kapitel Elektrolyse.

Wir haben im vorigen Jahre über eine Beobachtung von Ostwald[1] berichtet, dass gewisse Chromsorten in Säuren nicht kontinuirlich, sondern in Perioden aufgelöst werden, dass die Wasserstoffentwicklung in zeitlichen, ganz regelmässigen Perioden sinkt und steigt. Ostwald hatte gleichzeitig darauf hingewiesen, dass mit diesen Auflösungsschwankungen auch solche des Potentials des Chromstückes gegen die Lösung, und zwar synchron mit ihnen verlaufend, verbunden waren; dass das „schwingende“ Chrom im trägen Zustande kathodischer, im thätigen Zustande anodischer ist als das „nicht schwingende“ Metall, und zwar dass der Unterschied bis zu 0,1 Volt betragen kann. E. Brauer hat nun diese Versuche in einer Arbeit Ueber das elektrische Verhalten des Chroms bei der Auflösung in Säuren[2] fortgeführt; er zeichnete die Potentialänderungen des schwingenden Chroms durch einen selbstthätigen Registrirapparat gleichzeitig mit den Aenderungen der Wasserstoffentwicklung auf. Zunächst werden Registrirapparate beschrieben, sowohl allgemeine Prinzipien für solche Apparate aufgestellt, wie die von Verf. schliesslich benutzten Apparate geschildert. Der eine Apparat benutzt die Aufzeichnung eines durch den sich bewegenden Zeiger reflektirten Lichtpunktes auf einen sich abwickelnden photographischen Film, der andere lässt den Zeiger des Messinstrumentes selber schreiben, doch nicht kontinuirlich, da dadurch seine Bewegungen gehemmt würden, sondern in gewissen Zeitabständen, indem er auf das sich bewegende Schreibpapier von Zeit zu Zeit durch ein Uhrwerk gedrückt wurde, und somit eine aus Punkten zusammengesetzte Kurve ergab. Verf. hat die Versuchsbedingungen sehr erschöpfend variirt.

---

1) Jahrb. 7. 196.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 441—486.

Da aber die Versuche bisher nur eine grosse Anzahl von Einzelheiten ergeben, zu einer zusammenfassenden Erklärung der Erscheinungen aber noch nicht geführt haben, so können wir hier nur das Wichtigste erwähnen.

Verf. brachte schwingendes Chrom, an einem Platindraht hängend, in Säure, die sich in einem, unten mit einer Schweinsblase abgeschlossenen Glasgefäss befand. Auch oben war das Gefäss geschlossen, bis auf einen Durchgang für den Wasserstoff, der den Druckregistrirapparat von Ostwald trieb. Das Gefäss hing in einem andern, in welchem sich ebenfalls Säure mit einem Stück nicht schwingenden Chroms befand. Die Kurven, welche das an beide Stromstückchen geschlossene Elektrometer beschrieb, wurden gleichzeitig mit den Kurven des Apparates, der die Stärke der Wasserstoffentwicklung registrirte, aufgezeichnet. Während des Versuches lösten sich beide Chromstücke auf. Um einen Begriff von der Genauigkeit der Methode zu geben, seien hier einige Kurven mitgetheilt. Fig. 40 ist gewonnen mit dem photographischen Registrirapparat. Die gerade Linie ist die Nulllinie des Elektrometers. Das schwingende Chromstück ist im ersten Augenblick unserer Kurve erheblich anodischer als das gewöhnliche Chrom. Nach kurzem Ab- und Aufstieg sinkt das anodische Potential zu demselben Werth, welchen das nicht schwingende Chrom hat, der Nulllinie zu, um dann wieder zu steigen etc. Die Schwingungen sind in der ersten Zeit der Auflösung sehr schnell, die Perioden werden immer länger, um endlich ganz aufzuhören. Dieser Verlauf ist typisch. Fig. 41 stellt ein Blatt dar, auf welches der Druckapparat die unteren, das Elektrometer die oberen Linien schrieb. *A* ist bei 20°, *B* bei 6—8°, *C* bei 20° und *D* bei 31° gewonnen. Man sieht an *A*, *C* und *D*, dass die Perioden der stärkeren Wasserstoffentwicklung absolut gleichzeitig mit den Perioden

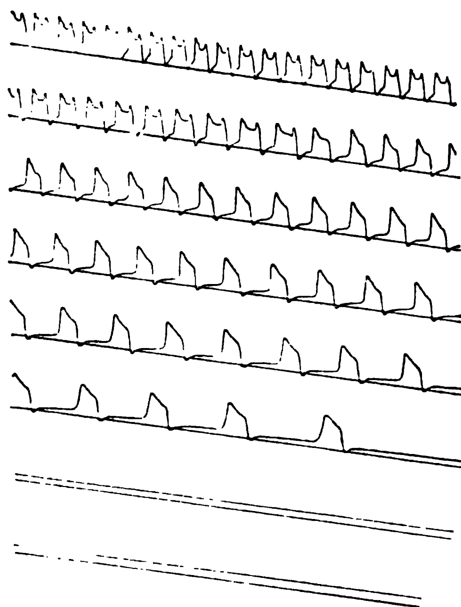


Fig. 40.

höheren anodischen Potentials einsetzen und aufhören. (Ein Abweichen der oberen Kurve nach oben bedeutet, dass das Chrom anodischer wird, als es vorher gegenüber der nichtschwingenden Chromelektrode war.) Je höher die Temperatur, desto schneller die Schwingungen. Die Konzentration der auflösenden Säure ist ebenfalls von Einfluss. Nach der Seite geringerer Säurekonzentration zu nehmen die Erhebungen der Kurven an Zahl zu, nach höheren Konzentrationen zu nehmen sie ab. Bei vierfach normaler HCl waren sie verschwunden.

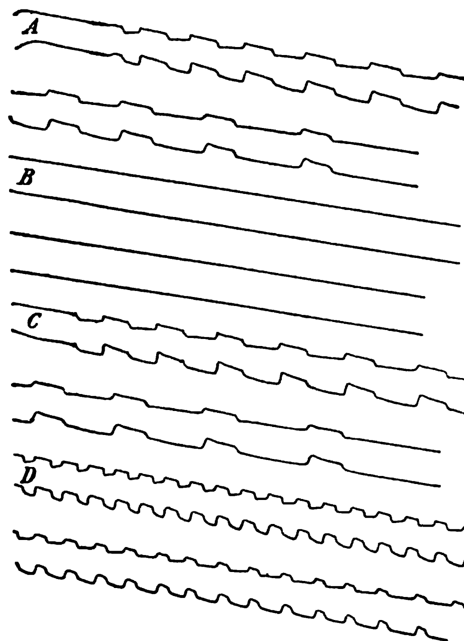


Fig. 41.

Nachdem so nachgewiesen war, dass die elektrischen Kurven mit den Druckkurven synchron verlaufen, wurden nur noch elektrische Kurven unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen und zwar mit dem Tupfapparat. Sehr reines Chrom zeigt keine Schwingungen. Lässt man die Säure an dem schwingenden Stück vorbeifliessen, so dass die Flüssigkeit in seiner Nähe stets erneuert wird, so kann man die Schwingungen zum Verschwinden bringen. Die Durchflussgeschwindigkeit, mit der dies erreicht wird, ist verschieden, je nach der Temperatur. Zur Illustrirung der Grösse der Potentialänderung geben wir hier noch ein Stück einer Kurve (Fig. 42).

Man denke sich, das Chromstück schriebe die Stelle *a*, die einem Potential von — 0,01 Volt entspricht. Das Potential nimmt erst schnell, dann aber gleichmässig zu und schreibt eine zur Nulllage schiefe Kurve *b*, welche einer dem Stück hier eigenthümlichen Ruhelage zuzustreben scheint. Bei *c* macht der Zeiger schnell einen Bogen (so schnell, dass der Tupfer nur wenige Punkte zu zeichnen vermag) und geht nach *d* (+ 0,05 Volt), fällt von hier, ganz ähnlich wie bei *a*, erst schnell, dann langsam bei *e*, um sich auch hier scheinbar einer Ruhelage zu nähern. Der Zeiger bleibt aber auch hier nicht,

sondern macht plötzlich bei *f* wieder einen Sprung nach *a'* (−0,01 Volt), und damit beginnt das Spiel von neuem. Dieses Abfallen innerhalb der Periode zeigen die Druckkurven nicht, die Wasserstoffentwicklung bleibt innerhalb der Perioden ziemlich gleichmässig.

Wie bereits oben bemerkt, genügen die Versuche nicht zu einer Erklärung. Wohl aber können folgende Beobachtungen eventuell zu einer solchen führen. Das schwingende Chrom ist stets mit Arsen

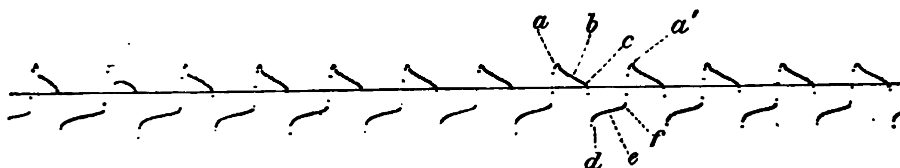


Fig. 42.

und Schwefel verunreinigt, reines Chrom schwingt nicht. Führt man die Auflösungsprodukte des schwingenden Chroms durch Fliessen der Säure fort, so hört das Schwingen auf. Andererseits, fügt man der Säure Arsen oder Schwefel in irgend einer Form zu, so geräth auch reines Chrom in Schwingungen. Ausserdem ist wohl sicher, dass zwischen diesen Erscheinungen und den von Hittorf veröffentlichten Beobachtungen (edles und unedles Chrom je nach der Natur des Elektrolyten) ein Zusammenhang besteht, worauf wir ja schon im vorigen Jahrbuch hinwiesen. Jedenfalls werden zahlenmässige Kenntnisse nötig sein, um zu einer sicheren Deutung des Schwingens zu gelangen.

Elemente.

Normalelemente. — Von den beiden gebräuchlichen Normalelementen tritt das Clark-Element wegen seines höheren Temperaturkoefficienten im Gebrauch immer mehr gegen das Cadmiumelement zurück. Das spiegelt sich sehr deutlich in der Litteratur wieder, wo in diesem Jahr fast nur vom Cadmiumelement die Rede ist. Einige Veröffentlichungen über das Cadmiumelement sind ferner veranlasst worden durch die Zweifel, die Cohen[1] an der Brauchbarkeit der Elemente ausgesprochen hatte. W. Jäger, dem zusammen mit Kahle wir bekanntlich sehr genaue Messungen über Normalelemente verdanken, ausgeführt in der physikalisch-technischen Reichsanstalt, theilt in einer Arbeit Ueber die Unregelmässigkeiten Weston-scher Cadmiumelemente mit 14,3prozentigem Amalgam bei

1) Jahrb. 7. 214.

0°[1] Versuche mit, die schon 1896 über die Aenderung der E.M.K. solcher Elemente mit der Temperatur gemacht sind. Unterhalb 10° geben solche Elemente durchaus unregelmässige Werthe, die sich nicht, wie die des Clark-Elementes, in zwei Kurven vereinigen lassen. Wo der Grund dieser Unregelmässigkeiten liegt, ist nicht festzustellen, jedenfalls ist derselbe nicht analog dem Grund für die Unregelmässigkeiten des Clark-Elementes bei tiefen Temperaturen, nämlich der Umwandlung des einen Sulfathydrates in ein anderes. Oberhalb 10° — auch hier hatte Cohen dem Element die Brauchbarkeit abgesprochen — ist das Cadmiumelement auch mit 14,3prozentigem Amalgam durchaus zuverlässig und gehorcht der von Jäger und Wachsmut früher aufgestellten, im Jahrbuch bereits mehrere Male mitgetheilten Formel. Man kann dem Cadmiumelement über 10° vollkommen trauen, soll es unter 10° aber nicht gebrauchen. Im Uebrigen sei bemerkt, dass die neuen in den Handel kommenden Elemente nur 12prozentiges Amalgam enthalten, für welche oben genannte Unregelmässigkeiten gänzlich in Fortfall kommen.

Diese Angaben von Jäger werden vollständig durch ausgedehnte Versuche über das Cadmiumnormalelement in der physikalisch-technischen Reichsanstalt bestätigt, die von W. Jäger und St. Lindeck veröffentlicht sind.[2] Es wurden ältere Cadmiumelemente mit 13prozentigem Amalgam untersucht, dieselben mit Clark-Elementen älteren Datums verglichen und mit den erhaltenen Werthen die früher aufgestellte Temperaturformel geprüft. Aehnlich wurde mit neuen Cadmiumelementen, mit 12- und 13prozentigem Amalgam verfahren. Aus allen seit 1896 gemachten Messungen ergiebt sich:

$$\frac{\text{Clark } 0^{\circ}}{\text{Cadmium } 20^{\circ}} = 1{,}42280; \quad \frac{\text{Clark } 15^{\circ}}{\text{Cadmium } 20^{\circ}} = 1{,}40669;$$

$$\text{Clark } 0^{\circ} \text{ minus Clark } 15^{\circ} = 0{,}01641.$$

Da bei den Mittelwerthen aus den Messungen der einzelnen Jahre seit 1896 von dem Gesammtmittel keine Abweichungen von mehr als 0,0001 Volt vorkommen, so können die Zahlen als sehr sicher betrachtet werden. Cadmiumelemente von 14,3prozentigem Amalgam gehorchen oberhalb 10°, solche von 12- und 13prozentigem Amalgam unter- (bis 0°) und oberhalb 10° der seiner Zeit für 14,3prozentige Elemente aufgestellten Temperaturformel:

1) Ann. d. Phys. (4) 4. 123–136.

2) Zeitschr. f. Instrumentenk. 21. 33—49, 65—80; Ann. d. Phys. (4) 5. 1-50 und 123—136; Zeitschr. f. phys. Chem. 37. 641—664.

$$E_t = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t-20) - 0{,}00000065\,(t-20)^2 \text{ Volt.}$$

Ebenso hat sich die Temperaturformel der Clark-Elemente[1] wiederum bestätigt. Verff. schliessen mit dem Ausspruch, dass das Westonsche Cadmiumelement in hervorragender Weise als Normalelement brauchbar ist.

Wie wir im letzten Jahrbuch berichteten,[2] hat Cohen die Lösungswärme der in den Normalelementen in Betracht kommenden Salze berechnet und für die Theorie der Normalelemente in Rechnung gesetzt. Weiter hat Cohen (dieser Band S. 84) eine elektrische Methode zur Messung der fiktiven Lösungswärme ausgearbeitet. W. Jäger giebt nun in einem Beitrag (Zur Thermochemie der Normalelemente mit verdünnter Lösung[3]) einen etwas anderen Weg zur Berechnung der Lösungswärme an. Kennt man den Temperaturkoefficienten der elektromotorischen Kraft eines Normalelementes mit dem festen Salz als Bodenkörper $\left(\frac{dE}{dT}\right)_e$ und denjenigen eines Elementes mit verdünntem Elektrolyten $\left(\frac{dE}{dT}\right)_v$, so gelangt man zu der Gleichung:

$$\frac{A}{A-n}\left(\frac{H-L}{46000}\right) = T_0\left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_v - \left(\frac{dE}{dT}\right)_e\right],$$

worin A die Anzahl Wassermoleküle bedeutet, die in der Lösung auf ein Mol Anhydrid kommen, n die Anzahl Wasser, die mit einem Mol Salz auskrystallisiren, H die Bildungswärme dieses Hydrates, und L die Lösungswärme eines Mol Anhydrid in einer unendlich grossen Menge Lösung von dem Gehalt: 1 Mol Anhydrid auf A Mol Wasser. $L-H$ ist also die Lösungswärme des Hydrates. Zur Messung benutzte Verf. ein Element mit 45,36 g $ZnSO_4$ auf 100 g H_2O und verglich dessen Temperaturkoefficienten mit dem des gewöhnlichen krystallhaltigen Elementes. Die Messungen wurden zwischen -10^0 und $+40^0$ durchgeführt; bei -10^0 trat noch keine Krystallisation ein, doch war die Lösung übersättigt. Die Temperaturkurven der beiden Elemente treffen sich bei $6{,}75^0$, entsprechend einer gemeinsamen E. M. K. von 1,44220 Volt. Bei dieser Temperatur ist also 100 g H_2O mit 45,36 g Anhydrid gerade gesättigt. Die Lösungswärme des Heptahydrates berechnet sich aus den Zahlen zu

1) Jahrb. 5. 145.

2) Jahrb. 7. 211 u. 213.

3) Verh. d. deutsch. physik. Ges. 3. 48—53; Beibl. 25. 985.

—4527 Cal. Benutzt man diesen Werth zur Berechnung der Bildungswärme der in dem Element bei Stromlieferung stattfindenden Reaktion, so findet man vollkommene Bestätigung der Helmholtz'-Gibbs'schen Gleichung.

C. H. Wind[1] schliesst aus den Versuchen von Jäger[2] über die E. M. K. zwischen 14,3prozentigen und anderen Amalgamen des Cadmium, dass in dem von Cohen[3] benutzten Amalgam bei 25° zwei Phasen vorhanden gewesen seien, und zwar von 6- und 14,3prozentigem Amalgam. Aus dem Phasengesetz lassen sich alle Beobachtungen von Cohen und Jäger erklären. Zu ähnlichem Resultat gelangen H. W. Bakhuis Roozeboom[4] und H. C. Bijl.[5] Bijl hat von einer grossen Anzahl Amalgamen, von reinem Hg fortschreitend bis zu reinem Cd, die Anfangstemperatur der Erstarrung bestimmt. Die Amalgame erstarren aber nicht bei konstanter Temperatur, sondern die Temperatur sinkt während des Vorganges. Verff. schliessen aus ihren Versuchen (die Einzelheiten können wir nicht mittheilen, weil uns die Arbeiten im Original nicht zur Verfügung stehen), dass das im Westonelement benutzte Amalgam bei gewöhnlicher Temperatur theils fest, theils flüssig ist, also in seiner elektromotorischen Wirkung ungeändert bleibt, wenn man die Temperatur oder die Zusammensetzung während des Stromdurchganges um ein kleines ändert. Wird die Temperatur jedoch zu niedrig, so ändert sich das Amalgam, es bildet sich eine neue Phase, und dadurch treten die Abweichungen des Westonelements ein. Nimmt man die Amalgame etwas schwächer als 14,3 %, so liegen die Verhältnisse günstiger.

H. S. Carhart[6] hat die verschiedenen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der Clarkzelle zusammengestellt. Mit Guthe zusammen hat er einige Bestimmungen mit einem Dynamometer (absolute Methode in der folgenden Tabelle) gemacht, deren Mittelwerth 1,4333 Volt bei 15° ergiebt. Verf. schreibt diesem Werth aber selber keine allzu grosse Sicherheit zu. Betrachtet man folgende Tabelle (die älteren Bestimmungen sind übrigens nicht direkt vergleichbar, da die damals benutzten Etemente etwas anders gebaut waren), so

1) Versl. kon. Acad. van. Wetensk **1900/1901**. 565—572; Beibl. **25**. 381.
2) Jahrb. **5**. 138.
3) Ib. **7**. 214.
4) Versl. kon. Acad. van. Wetensk. **1901/1902**. 3—6.
5) Dissert. Amsterdam 1901.
6) Elektrochim. and Metallurg. **1**. 37—39.

wird man finden, dass das Clark näher dem Werth 1,433 als dem Werth 1,434 Volt liegt (für 15°).

Clark 1872, absolute Methode	1,4378,
Carhart 1882, Silbervoltameter	1,4329,
Rayleigh 1884, absolute Methode	1,4345,
Ettinghausen 1884, Silbervoltameter	1,434,
Glazebrook und Skinner 1892, Silbervoltameter .	1,4344,
Kahle 1896, absolute Methode	1,4322,
Jäger und Kahle 1898, Silbervoltameter	1,4328,
„ „ „ 1899, „	1,4329,
Carhart und Guthe 1899, absolute Methode . . .	1,4333.

Eine neue Form des Cadmiumnormalelements beschreibt H. Tinsley.[1] Die Konstruktion macht nicht den Eindruck grosser Haltbarkeit. Auf dem Boden einer gewöhnlichen Flasche liegt Cadmiumamalgam, durch einen Platindraht mit der Aussenwelt verbunden, darüber Cadmiumsulfat (wahrscheinlich feuchte Krystalle), darüber die Paste aus Cadmium- und Quecksilbersulfat. In letzterer liegt ein amalgamirtes Platinblech, ebenfalls mit Ableitung nach aussen. Das Ganze ist mit Glaswolle, Kork und Marineleim geschlossen. Ref. glaubt nicht, dass die Paste über dem Cadmiumsulfat bei einigen Stössen liegen bleibt. Eine mit 1,8 Milliampere aufgenommene Entladungskurve zeigt in den ersten zwölf Stunden einen tüchtigen Abfall der Stromstärke, den Verf. auf Widerstandsänderungen und Gasansammlungen zurückführt. Dann wird die Kurve allerdings konstant während weiterer zwölf Stunden. Der innere Widerstand soll 40 Ω betragen.

Gasketten; Wasserstoff-Sauerstoff-Kette. — Wie wir schon berichteten[2] hat Bose nachgewiesen, dass die bisherigen Beobachtungen an der Sauerstoff-Wasserstoff-Kette sämmtlich zu niedrig ausgefallen sind, weil die Diffusion der Gase in das Innere der Platinelektroden ausserordentlich langsam stattfindet, und es deshalb sehr schwer ist, auch dünne Platinelektroden durch Berührung mit den Gasen zu dem dem herrschenden Gasdruck entsprechenden Grade mit denselben durch und durch zu sättigen. Da die E. M. K. der Gaskette von der Konzentration der Gase in den Elektroden abhängt, so hat unvollkommene Sättigung der Elektroden den Erfolg, dass die elektromotorischen Kräfte zu

1) Electrician (Lond.) 47. 991—992.
2) Jahrb. 7. 188.

niedrig gefunden werden. Durch tagelanges Durchleiten durch die von ihm konstruierte Gaselektrode[1] erreichte Bose den Werth 1,106 Volt für die Kette

$$Pt_{O_2} \mid H_2SO_4 \mid Pt_{H_2}.$$

E. Bose trieb nun die Sättigung noch weiter und erreichte, wie er in einer neuen Arbeit (Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der Gase[2]) mittheilt, bei 25,06° und 757,5 mm Druck den Werth $E = 1{,}1220$ Volt. als Mittelwerth von viertägigen Messungen nach vierzehntägigem Durchleiten. Der grösste beobachtete Werth war 1,1235 Volt. Unter Berücksichtigung des Druck- und Temperaturkoefficienten der Gaskette, letzterer berechnet aus der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung mit der Bildungswärme $= 1{,}4608$ Volt, ergiebt sich:

$$\begin{matrix} \text{Mittelwerth} & E^{760}_{25,00} = 1{,}1227 \text{ Volt} \\ \text{Maximalwerth} & E^{760}_{25,00} = 1{,}1242 \text{ Volt} \end{matrix} ; \left(\frac{dE}{dT}\right)_{25} = -0{,}001137 \text{ Volt.}$$

Beobachtungen bei 31,57 resp. 40° ergaben:

$$E_{31,57} = 1{,}1182; \left(\frac{dE}{dT}\right)_{31,57^0} = -0{,}001125$$

$$E_{40} = 1{,}1090; \left(\frac{dE}{dT}\right)_{40,0^0} = -0{,}001124;$$

hieraus findet man:

$E_{25} = 1{,}1256$ aus den Daten für 31,57°
$E_{25} = 1{,}1259$ „ „ „ „ 40°.

Aus allem geht hervor, dass dies immer noch nicht der richtige Werth ist, sondern dass diese Zahlen untere Grenzwerthe sind. Es ist interessant, die bisher gefundenen Werthe zu vergleichen:

Smale[3] Säuren	1,073
„ Basen	1,094
Bose[4]	1,106
W. W. Tschepinsky[5]	1,120
Wilsmore[6]	1,120—1,121
Crotogino[7]	1,122

1) Abbildung Jahrb. 7. 193.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 1—27.
3) Jahrb. 1. 33.
4) Jahrb. 7. 188.
5) Sitzungsbericht der russ. phys. chem. Gesellsch. vom 1. Februar 1901.
6) Jahrb. 7. 188.
7) Inaug. Dissert. Giessen 1900; wegen Druckkorrektion unsicher.

Bose (s. o.) Mittelwerth . 1,1227
„ „ Maximum . . 1,1242.

Verf. suchte nun den oberen Grenzwerth experimentell festzulegen. Er übersättigte die Elektroden elektrolytisch mit den Gasen, schaltete sie gegen einander und beobachtete den Abfall der Spannung. Die Spannung fiel zuerst schnell ab, bis sich der Druck der Gase in den Elektroden mit dem Druck derselben in dem darüberstehenden Gasraum und demgemäss auch in der Flüssigkeit ausgeglichen hatte, um dann lange Zeit konstant zu bleiben. Dieser Werth, auf dem die elektromotorische Kraft konstant blieb, wird als richtiger Werth der Knallgaskette anzusehen sein. Es fand sich $E_{25}^{760} = 1,1542$ und 1,1384. Letzterer Werth ist aber unsicher, wegen

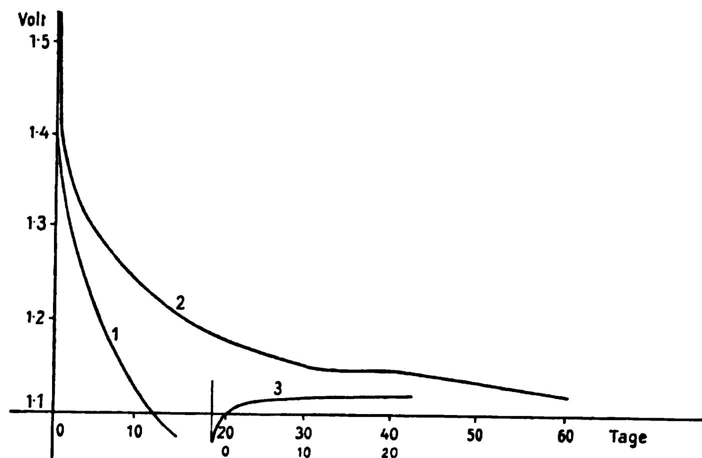


Fig. 43.

Undichtigkeit der Elektrode. Vorläufig dürfte die Eingrenzung des Werthes für die Knallgaskette gegeben sein durch die Gleichung

$$E_{25}^{760} = 1,1392 \pm 0,0150 \text{ Volt},$$

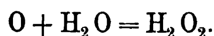
so dass von der Bildungswärme des Wassers, welche 67520 Cal. beträgt, 52654 ± 693 Cal. frei verwandelbar sind, d. h. dieses ist die freie Bildungsenergie.

Fig. 43 zeigt den Verlauf der Versuche. Kurve 3 ist eine Kurve, die die Ladung eines solchen Knallgasakkumulators durch Vorbeileiten von Gasen darstellt. Man sieht, dass der Werth 1,1 schon in kurzer Zeit erreicht wird, dass die elektromotorische Kraft des Gasakkumulators nach etwa fünf Tagen anfängt sehr langsam zu steigen, aber seinen aus dem Entladungsversuche (Kurve 2) hervorgehenden Werth auch nach

20tägigem Durchleiten nicht erreicht. Kurve 1 stellt die Entladung einer durch fünftägige Elektrolyse mit 0,002 Amp. geladenen Knallgaskette dar; man sieht, dass die Sättigung der Elektrode bei weitem nicht erreicht ist. Kurve 2 ist dagegen ein gelungener Versuch. Die Elektroden waren durch 19tägige Elektrolyse mit 0,008 Amp./450 qcm mit den Gasen übersättigt. Der Abfall der elektromotorischen Kraft bei der Entladung vollzog sich viel langsamer; nach etwa 32tägigem Stehenlassen wurde die E. M. K. konstant und hielt sich etwa zehn Tage. Dann sank sie weiter.

Wie oben bemerkt, ist die Diffusion der Gase im Platin eine äusserst langsame, was die so wünschenswerthe Bestimmung der Diffussionskoefficienten ausserordentlich erschwert. Vielleicht giebt folgende Beobachtung ein Mittel zu der Bestimmung an die Hand. Verf. fand nämlich, dass die Ereignisse bei der elektrolytischen Ladung seiner Gaselektroden (Stromschwankungen) sich in der Entladungskurve wiederspiegeln. Es ist seit langem bekannt, dass eine Edelmetallelektrode, die man abwechselnd kathodisch und anodisch polarisirt, bei der Entladung diese Polarisationen wieder zum Vorschein bringt, allerdings geschwächt durch die Diffusion im Innern des Metalles. Ebenso verhält es sich mit Stromschwankungen. Polarisirt man eine Seite einer Platinplatte abwechselnd mit hohen und niedrigen Spannungen (Spannungs-Zeit-Kurve), so bildet sich bei hoher Spannung eine konzentrirte Wasserstoffschicht an der Oberfläche und diffundirt hinein, darauf eine weniger konzentrirte Schicht von H_2, diffundirt ebenfalls hinein, dann wieder eine konzentrirtere u. s. f. Die Schichten diffundiren durch das Platin hindurch, durch gegenseitigen Austausch sich allmählich verwischend, und müssen an der anderen Seite, wenn man dort das Potential misst, als Wellenlinie zum Vorschein kommen (Potential-Zeit-Kurve:). An derselben Seite des Platinbleches, oder wenn das Blech beiderseitig polarisirt wurde, an dem ganzen Platinblech, müssen die hineingeschickten „Signale" in umgekehrter Reihenfolge, die letzten zuerst, zum Vorschein kommen, und zwar die letzten fast ungeschwächt, die ersten mehr und mehr abgeplattet.

Im Folgenden bespricht Verf. die Rolle des Wasserstoffsuperoxyds in der Knallgaskette.[1] Zu der Diffusion kommt eine langsame Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Elektrolyt hinzu,



$$O + H_2O = H_2O_2.$$

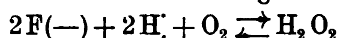
1) S. a. Bose, Zeitschr. f. Elektroch. 7. 817—821.

Durch das Superoxyd erhält die Sauerstoffelektrode ein höheres Oxydationspotential. Andererseits zerfällt, wie bekannt, Wasserstoffsuperoxyd freiwillig in Gegenwart von Platinschwarz, es finden also gleichzeitig zwei entgegengesetzte Reaktionen statt, die nach Ansicht des Verf. die Annahme nöthig machen, dass das Wasserstoffsuperoxyd in zwei isomeren Formen existirt, deren eine oxydirend wirkt, während die andere ein Reduktionsmittel ist. Denn das bekannte gewöhnliche Wasserstoffsuperoxyd weist stets ein niedrigeres Oxydationspotential auf, als die Sauerstoffelektrode. Haber (s. S. 205) nimmt an, dass Wasserstoffsuperoxyd-Elektroden mit höherem Oxydationspotential als Sauerstoff durch einen anderen Vorgang charakterisirt seien, der durch die Gleichung:



$$2F(+) + 2OH' \rightleftarrows H_2O_2$$

dargestellt werde, während die Wirkungsweise des Reduktionsmittels Wasserstoffsuperoxyd durch die Gleichung:



$$2F(-) + 2H^{\cdot} + O_2 \rightleftarrows H_2O_2$$

charakterisirt wird. Verf. hält es jedoch für nicht wahrscheinlich, dass bei demselben Gleichgewicht — es ist zwischen den drei Körpern O_2, H_2O und H_2O_2 ceteris paribus nur ein Gleichgewicht möglich — dieselbe Reaktion einmal in einem Sinne, einmal entgegengesetzt verlaufen kann. Vielleicht sei eines von beiden ein sauerstoffreicheres Wasserstoffoxyd. „Für die Existenz zweier verschiedener Verbindungen spricht aber besonders das Auftreten deutlicher Umwandlungsreaktionen; z. B. der Nachweis des Zerfalls von Substanz mit höherem Oxydationspotential unter dem Einfluss von Temperaturerhöhung, wie das bei Elementen mit glatten Platinelektroden eintrat. Die Fig. 44 und Tabelle S. 264 giebt den Verlauf eines solchen Versuches wieder. Der freiwillige Potentialabfall unterhalb der Umwandlungstemperatur erfolgt ohne Katalysator, wie man sieht, ausserordentlich langsam und würde zum oberen Werthe der Gaskette, etwa 1,13 bis 1,14 Volt führen, während durch die Umwandlung das Oxydationspotential in ein Reduktionspotential umgeschlagen ist."

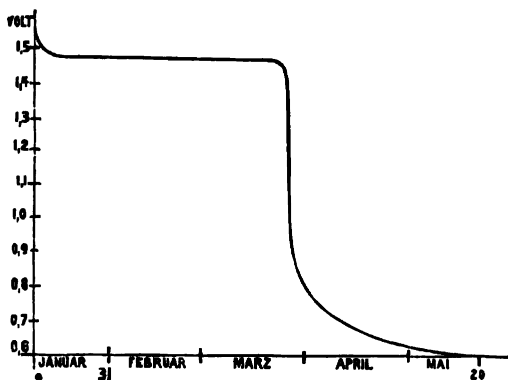


Fig. 44.

Folgende Tabelle, die einen Auszug aus den 55 Beobachtungen dieses Versuches bildet, zeigt den Abfall des Potentials bei der am 25. März vorgenommenen Temperaturveränderung:

Datum	Zeit	E. M. K. Volt	Temperatur
9. Januar	6^h 9'	1,4965	17,0
10. „	9 30	856	17,8
11. „	9 5	02	18,7
14. „	9 25	761	17,6
24. „	11 46	741	17,4
8. Februar	6 0	681	17,6
12. März	4	1,44655	17,1
25. „	10 25	3447	20,0
25. „	12 50	2577	41,8
25. „	3 48	2364	50,1
25. „	5 7	1,41943	60,0
25. „	6 12	1,40964	69,9
26. „	9 15	1,17866	59,9
26. „	10 31	1,16805	68,0
26. „	2 35	1,12102	81,1
26. „	5 11	0,96983	90,2
26. „	7 27	0,91552	88,0
27. „	11 27	0,87236	59,7
28. „	8 35	5462	20,5
20. Mai	10 0	0,59944	17,0

Bei der Sauerstoffelektrode tritt aber noch eine weitere Komplikation ein, da dem Elektrolyten zwecks Ertheilung genügender Leitfähigkeit stets noch ein anderer Stoff, H_2SO_4 oder NaOH oder dergleichen hinzugefügt werden muss. Es entsteht z. B. in H_2SO_4 sicher neben H_2O_2 auch Ueberschwefelsäure. — Zum Schluss beschäftigt sich Verf. mit der Namengebung der Elektroden. Eine „Sauerstoff“-Elektrode könnte man ebensogut „Superoxyd“- oder „Persulfat“-Elektrode nennen. Verf. schlägt vor sie nach demjenigen Stoff zu benennen, der beim Arbeiten der Elektrode ersetzt wird. Leitet man Sauerstoff ein, so nennt man sie Sauerstoffelektrode, ersetzt man fortwährend das H_2O_2, so nennt man sie Superoxydelektrode. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Chlorelektrode, die stets Hypochlorit erzeugt. Leitet man Chlor ein, so ist es eine Chlorelektrode, fügt man Hypochlorit hinzu, Hypochloritelektrode, wenngleich die Elektrodenflüssigkeit in der Ruhe wegen des sich von selbst einstellenden Gleichgewichtes immer dieselbe Zusammensetzung hat.

E. Bose und H. Kochan (Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase[1] III) suchten die Bestimmung des höheren Werthes der Knallgaskette auch an Goldelektroden durchzuführen, doch zeigte sich, dass bei der elektrolytischen Ladung der Elektroden mit den Gasen dieselben sich auflockerten und sich allmählich mit einer Schicht fein vertheilten Goldes bedeckten, die mit der Zeit abfiel. Bei der Entladung beobachteten sie eine starke Lichtempfindlichkeit der Elektroden; wir werden darüber in dem letzten Abschnitt des wissenschaftlichen Theiles berichten.

Stickstoffwasserstoffgaskette. — Es ist wohl anzunehmen, dass das geringe Reaktionsbedürfniss des Stickstoffs bei gewöhnlicher Temperatur denselben Grund hat, wie dasjenige des Sauerstoffs, dass nämlich das Stickstoffmolekül $N \equiv N$ bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst schwer seine dreifache Bindung sprengt, um sich an andere Atomkomplexe oder Atome anzulagern. Bei höherer Temperatur oder unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladungen wird die Sprengung erleichtert, der Stickstoff tritt also leichter in Reaktion. Wenn wir annehmen, dass Platin den in ihm gelösten Sauerstoff oder Wasserstoff in seine Atome zu zertheilen vermag ($O_2 \rightleftarrows O + O$ resp. $H_2 \rightleftarrows H + H$), eine Annahme, um die wir zur Erklärung der elektromotorischen Wirksamkeit dieser Gase in Platin kaum hinweg kommen können, so müssen wir dasselbe auch für den Stickstoff annehmen, $N_2 \rightleftarrows N + N$, wenn auch vielleicht in sehr viel geringerem Grade. Das mit Stickstoff beladene Platin wird also das Potential des Stickstoffs annehmen. Um eine solche Stickstoffelektrode experimentell und theoretisch zu behandeln, muss man sie experimentell reversibel aufbauen können, d. h. es müssen so viel N'''-Ionen in der die Elektrode umspülenden Lösung existenzfähig sein, dass die Reaktion $Pt_{N_2} \rightleftarrows 2N'''$ eine der Beobachtung zugängliche Elektricitätsübertragung hervorbringt. Denken wir uns eine Kette Pt_{N_2} | Elektrolyt | Pt_{H_2}, so muss der Elektrolyt so viel Stickstoffionen aufzunehmen im Stande sein, dass eine für die Messung genügend grosse Elektricitätsmenge geliefert wird, bei Verwendung eines Elektrometers z. B. so viel, dass die Elektroden sammt den Quadranten des Elektrometers zu der der freien Energie der Reaktion $N + 3H = NH_3$ entsprechenden Potentialdifferenz aufgeladen werden, oder bei umgekehrter Stromrichtung muss der Elektrolyt genügend Stickstoffionen zur Entladung direkt oder durch genügend schnelle

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 28—55.

Nachbildung zu liefern im Stande sein. So lange wir nicht die Konzentration der N'''-Ionen in Lösung bestimmen können, werden wir auch nicht die Stellung des Stickstoffs in der Spannungsreihe ermitteln können.

Es handelt sich also darum, Flüssigkeiten aufzufinden, welche N'''-Ionen enthalten. Flüssiges Ammoniak enthält deren, wie durch die Zersetzungsspannungsmessungen von Frenzel[1] wahrscheinlich gemacht wird. Vermuthlich sind N'''-Ionen in allen denjenigen Elektrolyten, die bei der Elektrolyse Stickstoff ergeben. Eine solche ist nun die Divers'sche Flüssigkeit, erhalten durch die Absorption von Ammoniakgas durch eine gesättigte Ammoniumnitratlösung, und ist es E. Baur in einer Untersuchung Ueber eine synthetische Bildung von Ammoniak[2] thatsächlich gelungen, die elektromotorische Wirksamkeit des Stickstoffgases dieser Flüssigkeit gegenüber nachzuweisen.

Eine Kette, „Pt_{H_2} — Divers' Flüssigkeit — Pt_{N_2}“, aufgebaut, wie man eine Wasserstoffsauerstoffkette aufzubauen pflegt, ergab folgende Werthe:

bei	—6°	—7°	—9°	—10°	—11°	—14°
	0,585	0,5896	0,585	0,590	0,5925	0,590
	0,585			0,5897		
	0,587			0,590		
	0,588,					

so dass man 0,590 Volt bei —10° als Mittel nehmen kann. Bei höheren Temperaturen ergaben sich unregelmässige Werthe. Lösungen, in Bezug auf KCl normal, auf NH_3 25prozentig, ergaben schwankende Werthe, die ausserdem bei Stromentnahme abnahmen, was bei der Divers'schen Flüssigkeit nicht der Fall war. Zersetzungsspannungsmessungen ergaben in der $KCl + NH_3$-Lösung bei Zimmertemperatur 0,625 und 0,629 Volt (ausserdem noch einen Knick bei 1,87 Volt), an der Divers'schen Flüssigkeit stetig gekrümmte Kurven, deren stärkste Krümmung bei etwa 0,6 Volt liegt. (Frenzel fand in flüssigem Ammoniak die Knickpunkte bei 0,48, 0,66 und 0,78 Volt, die er den Entladungen der Ionen NH_2', NH'' resp. N''' zuschrieb.) Aus den Ammoniakdampfdrucken der verschiedenen Flüssigkeiten und dem oben gefundenen Werth von 0,59 bei 10,5° ergiebt sich die Spannung der N-H-Kette in reinem Ammoniak zu 0,574 Volt. Die Bildungswärme des flüssigen Ammoniaks aus den Gasen beträgt

1) Jahrb. 7. 227.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34. 2385 - 2391.

171,1 Cal., so dass $dE/dT = 0{,}00125$ ist. Unter Benutzung des Werthes 0,574 (reines Ammoniak bei —10°) und der Dampfdrucke bekommt man in Divers'scher Flüssigkeit für die Spannung der N-H-Kette 0,604 bei 0°, und in 25 prozentiger Ammoniaklösung 0,627 bei 15°, in guter Uebereinstimmung mit den Werthen der Zersetzungsspannungsmessungen. Versuche, durch Berührung der gemischten Gase mit Platinschwarz und verschiedenen Flüssigkeiten Ammoniak zu gewinnen, misslangen, ebensowenig erwiesen sich Chromnitrid und Wolframnitrid, welche Ammoniak bei dunkler Rothgluth zerlegen, als brauchbare Kontaktsubstanzen für die umgekehrte Reaktion, die Ammoniaksynthese.

Chlorknallgaskette. — Wie im Vorjahre berichtet, hatte Akunoff[1] durch Messung des Temperaturkoefficienten der Chlorknallgaskette und der E. M. K. derselben (1,31 Volt) für die Wärmetönung der Reaktion



$$Cl_2 + H_2 + aq = 2\,HCl\,aq$$

eine Zahl gefunden, die von der von Thomson beobachteten nur um 573 Cal. abwich; daraus schloss Akunoff, dass die Kette



$$Pt_{H_2} \mid HCl \mid Pt_{Cl_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

vollkommen reversibel ist, dass also die von Müller[2] vertretene Ansicht, dass man mit demselben Recht in der Chlorknallgaskette den Typus



$$Pt_{H_2} \mid HCl - HClO \mid Pt \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

annehmen könne, nicht richtig sei. E. Müller[3] weist nun nach, dass sich durch Ausmerzung einiger Rechenfehler Akunoff's die Zahlen ergeben: aus den elektrometrischen Versuchen 36778 Cal., aus thermochemischen Daten, berechnet nach dem Vorgang in Kette 1, 37859 Cal. (also Unterschied 1076 Cal.), nach dem Vorgang in Kette 2 dagegen 37404 Cal. (Unterschied also 626 Cal.). Die Versuche Akunoff's entscheiden also eher zu Gunsten der Formel 2. Müller glaubt nicht, dass man durch thermochemische Zahlen zu einer Entscheidung der Streitfrage gelangen wird. Denn beide Annahmen müssten zu dem gleichen Resultat führen, wenn man das sich einstellende Gleichgewicht

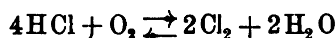


$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

berücksichtigt.

1) Jahrb. 7. 173.
2) Jahrb. 7. 226.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 750—752.

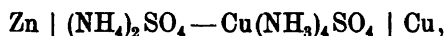
E. Biron[1] (Zur Frage über Nebenreaktionen in Gasketten) hat durch Potentialmessungen den Befund von Smale bestätigt gefunden, dass mit Luft beladenes Platin gegen Salzsäure ein kleineres Potential hat, als gegen andere Säuren. Bei Anwendung von 4 normaler Salzsäure tritt deutlicher Chlorgeruch auf, weil die Reaktion



$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$$

durch das Platinschwarz katalytisch beschleunigt wird. Das frei werdende Chlor vernichtet mit der Zeit das Platinschwarz durch Auflösung, so dass die Platinelektrode blank wird. Verf. meint, dass die blanke Elektrode nicht mehr so viel Sauerstoff aufnehme und deshalb ein kleineres Potential habe. Genügend grosse Elektroden und gute Platinirung heben diesen Fehler jedoch auf; mit solchen Elektroden erhielt Verf. auch mit 14 normaler Salzsäure das normale Sauerstoffpotential.

Verschiedene Elemente. — A. Zoehls[2] hat Daniellelemente des gewöhnlichen Typus und des Typus



$$Zn \mid (NH_4)_2SO_4 - Cu(NH_3)_4SO_4 \mid Cu,$$

erstere in Bezug auf die Vorgänge im Element, letztere in Bezug auf die elektromotorische Kraft untersucht. Das Original steht dem Ref. nicht zur Verfügung. Wie im Kupfervoltameter, so werden auch im gewöhnlichen Daniellelement Cuproionen durch unvollständige Entladung gebildet, und zwar um so mehr, je geringer die Stromdichte. Die Konzentration, welche die Cuproionen erlangen können, soll mit steigender Temperatur sinken (?). Ganz hört die Bildung auch bei grossen Stromdichten nicht auf. In neutraler Lösung scheidet sich an der Kathode Kupferoxydul ab, geringe Mengen freier Säure verhindern die Oxydulabscheidung. Bei der Entladung findet Wiederauflösung des Kupfers statt (s. Abel S. 213). Auf die E. M. K. des Elementes haben die Cuproionen wenig Einfluss.

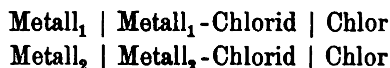
In dem Element mit Cupritetraammoniaksulfat ist die E. M. K. um etwa 0,2 Volt kleiner (wegen der geringeren Menge der Cupriionen). Sie ist nicht konstant und nimmt beim Entladen ab, wird aber durch Lufteinblasen wieder erhöht. Da die Cuproionen wenig Einfluss auf die E. M. K. haben, so ist die Abnahme und Regeneration der E. M. K. nicht durch Oxydation des in ziemlicher Menge sich bildenden Cuprosulfatammoniaks zu erklären, sondern durch einen

1) Journ. russ. phys. chem. Ges. 33. 474—480.

2) Diss. Giessen 1901; Beiblätter 25. 980.

verhältnissmässig höheren Gehalt an Ammoniak resp. durch die Austreibung desselben mittels der Luft und dementsprechende Veringerung der Komplexionenkonzentration. Die Ionen sind $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ und SO_4''. Da in der Lösung auch OH'-Ionen sind (dieselben nehmen an der Leitung theil) so können $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen nur in geringer Menge vorhanden sein.

R. Lorenz hat aus früheren Messungen seiner Schüler den Schluss gezogen, dass die Differenz zweier Zellen:


$Metall_1$ | $Metall_1$-Chlorid | Chlor
$Metall_2$ | $Metall_2$-Chlorid | Chlor

gleichzusetzen sei der E. M. K. der Daniellkette


$Metall_1$ | $Metall_1$-Chlorid — $Metall_2$-Chlorid | $Metall_2$,

die Chloride in geschmolzenem Zustande gedacht. Diese Folgerung zu prüfen ist Gegenstand der Arbeit von R. Suchy über pyrochemische Daniellketten.[1] Verf. betrachtet zunächst die Ketten rechnerisch unter Benutzung der Nernst'schen Formel, macht dabei aber die ganz unwahrscheinliche Annahme, dass das Chlor gegen die verschiedensten geschmolzenen Metallchloride dieselbe Lösungstension habe. Aus den Messungen findet sich dann, dass die Differenz zwischen den Einzelkombinationen nicht gleich der E. M. K. der Daniellkette ist, woraus, die Prämissen des Verf. vorausgesetzt, sich ergiebt, dass an der Berührungsstelle der Chloride eine Potentialdifferenz vorhanden ist. So wahrscheinlich dies an und für sich ist, so wenig beweisend sind die Messungen des Verfassers, aus oben genanntem Grunde sowohl wie aus folgendem. Nach Ansicht des Ref. ist überhaupt die ganze Fragestellung verfrüht. Die Nernst'sche Gleichung ist für Flüssigkeiten abgeleitet, für welche die von Nernst gemachten Voraussetzungen — Geltung der Gasgesetze — auf anderem Wege sehr wahrscheinlich gemacht, man kann wohl sagen bewiesen sind. Nachdem die Formel an Systemen, bei denen die Verhältnisse (wie Zusammensetzung der Ionen, ihre Konzentration, Wanderungsgeschwindigkeitsverhältniss etc.), durchsichtig waren, vollkommen bestätigt war, erst dann konnte man sie als Ausgangspunkt weiterer Schlüsse benutzen. Hier liegt die Sache anders. Wir wissen nichts über die Natur und Konzentration der Ionen, wir wissen nicht, ob überhaupt Metallionen oder Chlorionen in merklicher Menge vorhanden sind, ob sich das Chlorid nicht associirt und dann erst zur Disso-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27. 152—198.

ciation gelangt, also fast nur komplexe Ionen enthält, wir wissen vor allem nicht, ob die Gasgesetze auch nur annähernd gelten; wir müssen also zunächst einmal die Anwendbarkeit der Nernst'schen Formel in allen diesen geschmolzenen Salzen, die ebensoviel Lösungsmittel darstellen, beweisen, ehe wir aus Abweichungen von ihr irgend welche Schlüsse ziehen. Um gleich auch die sonstigen Folgerungen des Verf. aus seinen Messungen zu erledigen: Aus Ketten des Typus



$$Pb \mid PbCl_2 \text{———} AgCl \text{ gel. in } KCl + LiCl \text{ zu verschiedener Konzentration} \mid Ag$$

werden Schlüsse auf den Dissociationsgrad des AgCl gemacht, wiederum nach der Nernst'schen Formel, aber diesmal unter Vernachlässigung der Potentialdifferenz an der Berührung der beiden Chloride. Die Vernachlässigung würde allenfalls diskutabel sein, wenn sowohl $PbCl_2$ wie AgCl in einem Ueberschuss von KCl + LiCl gelöst wären, so dass die Elektricitätsleitung vorzugsweise von den Alkalichloriden besorgt würde, ist aber weder in obiger Kette und noch viel weniger in der Kette



$$Pb \mid PbCl_2 - AgCl \mid Ag$$

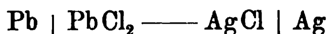
zulässig. Ebensowenig ist es zulässig, die Lösungstension des Silbers in einer verdünnten Lösung von AgCl in KCl + LiCl gleich derjenigen in reinem AgCl zu setzen, denn es sind verschiedene Lösungsmittel. Ebenso gut kann man sie gleich der in Wasser setzen, und das müsste erst bewiesen werden. Wenn also der Verf. die Selbstdissociation des Chlorsilbers berechnet bei

bei $t = 520^\circ$ $\quad 640^\circ$ $\quad 730^\circ$

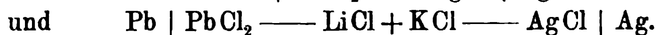
zu $\alpha = 17\%$ $\quad 28\%$ $\quad 60\%$,

so ist das höchst anfechtbar. Wird schliesslich der Berechnung noch die Voraussetzung zu Grunde gelegt, dass in einer 0,035 normalen Lösung des Chlorsilbers in LiCl + NaCl ersteres vollständig dissociirt sei „was im Vergleich mit wässrigen Lösungen einigermaassen gerechtfertigt erscheint," so ist diese Annahme wohl die willkürlichste zu nennen, die Verf. überhaupt in dieser an willkürlichen Annahmen so reichen Arbeit gemacht hat.

Gemessen wurde zunächst die Kette



$$Pb \mid PbCl_2 \text{———} AgCl \mid Ag$$



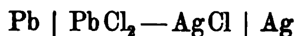
und $$Pb \mid PbCl_2 \text{———} LiCl + KCl \text{———} AgCl \mid Ag.$$

Dabei wurde gefunden:

$$E_t = 0{,}349 - 0{,}000361\,(t - 520^\circ)$$

und $$E_t = 0{,}339 - 0{,}000357\,(t - 520^\circ),$$

also ein Unterschied, wie wegen der verschiedenen Lösungsmittel an beiden Seiten des zwischengeschalteten Elektrolyten anzunehmen war (vgl. Oker-Blohm, S. 92). Verf. glaubt allerdings, dass der Unterschied dadurch entsteht, dass sich das AgCl verdünnt. Für



$Pb \mid PbCl_2 — AgCl \mid Ag$

findet Verf. z. B. folgende Werthe, die von 10 zu 10° gefunden sind:

Temp.	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$	Temp.	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$
520	0,345	0,349	600	0,319	0,320
530	0,339	0,345	650	0,305	0,302
540	0,338	0,341	700	0,286	0,284
etc.			730	0,269	0,273.

$E_{beob.}$ sind Mittelwerthe aus acht Versuchsreihen, die im Maximum 0,05 Volt von einander abweichen, also um ebenso viel, wie der Unterschied beträgt, wenn man die Temperatur um etwa 150° erhöht (vielleicht ist 0,05 ein Druckfehler und soll 0,005 heissen? es ist das nicht zu entscheiden, weil Einzelwerthe nirgends angegeben sind. Allerdings wird auch an anderen Stellen 0,06 Volt angegeben). $E_{ber.}$ sind die Werthe, wenn man die Mittelwerthskurve durch eine Grade ersetzt, also annimmt, dass der Temperaturkoefficient konstant bleibt. Aus diesen Messungen sind die obigen Temperaturformeln gewonnen. Ferner ergab sich für die Kette:

$$Zn \mid ZnCl_2 — PbCl_2 \mid Pb$$
$$E_t = 0,2763 — 0,000096\,(t — 520^0).$$

Hier sind Einzelwerthe angegeben, die sich allerdings um höchstens 0,007 Volt von einander unterscheiden. — Bei der Kette



$Zn \mid ZnCl_2 — AgCl \mid Ag$

ändert sich der Temperaturkoefficient stark mit der Temperatur, ist bei 520° = 0,00075, bei 670° = 0,001; grösste Abweichung zwischen einzelnen Messungen 0,06 Volt.

Weiter wurde die Polarisation von $ZnCl_2$ und AgCl gemessen, indem elektrolysirt und sofort nach Abschaltung des elektrolysirenden Stromes die E. M. K. gemessen wurde. So ergab sich für das Element

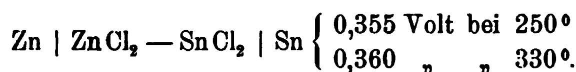
$$Zn \mid ZnCl_2 \mid \text{Chlor an Kohle:}$$
$$E_t = 1,662 — 0,000751\,(t — 430^0),$$

für Ag | AgCl | Chlor an Kohle war der Temperaturkoefficient nicht konstant. Es ergab sich z. B. die Zersetzungsspannung E des AgCl bei

$t =$ 465	480	502	524	594	615	674	701
$E =$ 0,908	0,900	0,901	0,895	0,874	0,869	0,844	0,827,

in Uebereinstimmung mit Czepinski,[1] aber abweichend von Weber[2] und Garrard.[3] Aus allen diesen Messungen berechnet sich aber aus der Helmholtz'-Gibbs'schen Formel annähernd dieselbe Wärmetönung, woraus Verf. wohl mit Recht schliesst, dass die Helmholtz'sche Formel nicht empfindlich genug sei für die Beurtheilung der Richtigkeit solcher Messungen.

V. Buscemi hat die elektromotorische Kraft zwischen einigen Metallen in ihren geschmolzenen Salzen bestimmt.[4] Er fand für die Kette:

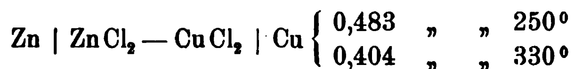


$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnCl_2} - \mathrm{SnCl_2} \mid \mathrm{Sn} \begin{cases} 0{,}355 \text{ Volt bei } 250^0 \\ 0{,}360 \quad „ \quad „ \quad 330^0. \end{cases}$$

Zwischen 240 und 250° ist die E. M. K. nicht messbar, weil die Salze gefrieren. Aus der Bildungswärme würde sich nach der Thomsonschen Regel 0,362 Volt berechnen, der Temperaturkoefficient der E. M. K. ist also sehr klein. Ferner wurde gefunden:



$$\mathrm{Hg} \mid \mathrm{HgCl_2} - \mathrm{ZnCl_2} \mid \mathrm{Zn} \begin{cases} 0{,}627 \text{ Volt bei } 265^0 \\ 0{,}740 \quad „ \quad „ \quad 315^0 \end{cases}$$



$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnCl_2} - \mathrm{CuCl_2} \mid \mathrm{Cu} \begin{cases} 0{,}483 \quad „ \quad „ \quad 250^0 \\ 0{,}404 \quad „ \quad „ \quad 330^0 \end{cases}$$

Theorie der Akkumulatoren.

Wir entnehmen der hochinteressanten Schrift von Fr. Dolezalek[5] „die Theorie des Bleiakkumulators" (vgl. die Besprechung S. 4) einige noch nicht veröffentlichte Untersuchungen des Verfassers.

Mit Hülfe der Helmholtz'schen Gleichung

$$E = \frac{U}{23073} + \frac{T \partial E}{\partial T} \text{ Volt}$$

wird die E. K. des Akkumulators aus den von Streintz[6] sowie Tscheltzow[7] bestimmten Wärmetönungen des Vorganges für dreierlei Säurekonzentrationen neu berechnet, indem sowohl die Temperaturkoefficienten der drei Zellen wie auch die Energiedifferenzen der drei

1) Jahrb. **6**. 145.
2) Ib. **6**. 147.
3) Ib. **7**. 228.
4) Il nuovo Cim. (5) **1**. 201—206.
5) Bei Wilhelm Knapp, Halle 1901.
6) Jahrb. **1**. 27.
7) Comptes rendus **100**. 1458.

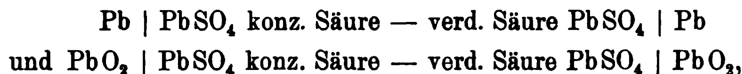
Schwefelsäurelösungen gegenüber derjenigen Säurelösung, die zur Bestimmung der Wärmetönungen verwandt worden war, in Anrechnung gesetzt wird. Für die Zelle mit der Säuredichte von 1,044, für welche der Temperaturkoefficient = 0 ist,[1] für die also die Thomson-sche Regel gilt, ergiebt diese Rechnung $E = 1{,}86$ Volt (Streintz) resp. = 1,90 Volt (Tscheltzow), während die Messung 1,89 bis 1,90 Volt ergiebt. Für die anderen Konzentrationen ergiebt sich:

Mole in Liter	$\frac{\partial E}{\partial T}$	E berechnet nach Streintz	E berechnet nach Tscheltzow	E gemessen
2,44	$+0{,}4 \cdot 10^{-3}$	1,96	2,01	1,99 bis 2,01
0,01	-10^{-3}		1,63	1,66.

Bei der letzteren Konzentration beträgt das Glied $\frac{T \partial E}{\partial T}$ (die sekundäre Wärme) bereits — 0,29 Volt. Eine Berechnung nach der Thomson'schen Regel würde also einen total unrichtigen Werth liefern. Obgleich die Wärmetönung des Vorganges mit der Verdünnung der Säure ansteigt, nimmt doch die E. K. stark ab.

Da die E. K. der mit Natronlauge gefüllten Zelle (Vorgang: Oxydbildung) 0,8 Volt, des mit reiner Bleisulfatlösung (Vorgang: Sulfatbildung) gefüllten Akkumulators 1,26 Volt ist, so ergiebt sich der interessante Schluss, dass von der freien Energie des Akkumulators 40 % der Reduktion des Superoxyds und Oxydation des Bleischwammes, 20 % dem Uebergange des Oxyds in Sulfat und 40 %, also fast die Hälfte, dem Umstande zu danken sind, dass die Verdünnung der Schwefelsäure mit einer so grossen Energieänderung verbunden ist.

Der Verf. giebt ferner[2] die Ableitung von für beliebige Konzentrationen geltenden Gleichungen für die E. K. der beiden Konzentrationsketten:



Pb | $PbSO_4$ konz. Säure — verd. Säure $PbSO_4$ | Pb

und PbO_2 | $PbSO_4$ konz. Säure — verd. Säure $PbSO_4$ | PbO_2,

welche Ketten ja in der arbeitenden Zelle eine gewisse Rolle spielen. Der Vorgang bei Lieferung von $2F$ in ersterer Kette besteht, wie von Mugdan[3] für verdünnte Lösungen gezeigt worden ist, in dem Uebergang von μ-Molen H_2SO_4 von der konzentrirten Lösung in die verdünnte, wenn μ die Ueberführungszahl der Schwefelsäure bedeutet. Der Vorgang leistet somit das μ-fache der maximalen Arbeit, welche

1) Jahrb. 7. 218.

2) S. 44ff.

3) Jahrb. 6. 177.

der Uebergang von 1 Mol hergeben würde. Dieser letztere Arbeitswerth war vom Verf. aus den Dampfspannungen p_1 und p_2 der Lösungen und der Anzahl n_1 und n_2 der Wassermole, welche auf 1 Mol H_2SO_4 kommen, bereits früher hergeleitet worden.[1] Es ergiebt sich somit die E. K. der „Bleikonzentrationskette“:

$$\varDelta\varepsilon_1 = 0{,}990 \cdot 10^{-4} T\mu(n_2 \log p_2 - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p\, dn).$$

Um die Gleichung mittels der vor längerer Zeit durch Gladstone und Hibbert bei Zimmertemperatur ausgeführten Messungen solcher Ketten prüfen zu können, müsste p_2 und p_1 für diese Temperatur genau genug bekannt sein, was nicht der Fall ist. Das eingeklammerte Glied wird deshalb mit Hülfe der Gleichung:

$$\varDelta E = 1983 \cdot 10^{-4} T(n_2 \log p_2 + \log\frac{p_2}{p_1} - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p\, dn)$$

eliminirt, welche für die Differenz der ganzen elektromotorischen Kräfte zweier Zellen vom Verf. früher abgeleitet worden ist.[2] Man erhält dann:

$$\varDelta\varepsilon_1 = \mu\left(\frac{\varDelta E}{2} - 0{,}0287 \log\frac{p_2}{p_1}\right).^{3}$$

Analog ergiebt sich für die E. K. der Bleisuperoxydkonzentrationskette, bei welcher der Vorgang bei Lieferung von $2F$ im Uebergange von $(2-\mu)$ Mol H_2SO_4 von der konzentrirten Lösung in die verdünnte, und von $2H_2O$ in umgekehrter Richtung besteht:

$$\varDelta\varepsilon_2 = (2-\mu)\frac{\varDelta E}{2} + 0{,}0287\,\mu \log\frac{p_2}{p_1}.$$

Die mit Hülfe dieser Gleichungen berechneten Werthe $\varDelta\varepsilon_1$ und $\varDelta\varepsilon_2$ stimmen ausreichend mit Messungen von Gladstone und Hibbert überein.

Es ergiebt sich aus obigen Gleichungen ferner:

$$\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial n} = -\frac{RT}{2}\mu \cdot n\frac{\partial \log p}{\partial n}$$

und

$$\frac{\partial\varepsilon_2}{\partial n} = -\frac{RT}{2}\left((2-\mu)n + 2\right)\frac{\partial \log p}{\partial n},$$

woraus durch Division folgt:

$$\frac{\partial\varepsilon_2}{\partial n} = \left(1{,}47 + \frac{2{,}47}{n}\right)\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial n},$$

1) Jahrb. 5. 152.

2) Ebendaselbst. Es ist zu berücksichtigen, dass dort n in Gramm ausgedrückt ist.

3) Zur Berechnung des Werthes $\log\frac{p_2}{p_1}$ reicht die Genauigkeit der vorhandenen Dampfdruckmessungen natürlich aus.

wenn man für μ als Mittel 0,808 setzt. Bei 50prozentiger H_2SO_4 ($n = 5$) wächst demnach das Potential der Superoxydelektrode bereits doppelt so rasch wie das der Bleielektrode.

Von Interesse ist ferner eine Ueberschlagsrechnung[1] Dolezaleks, welche den Einfluss des äusseren Drucks auf die E.K. des Akkumulators zu schätzen gestattet. Bei Entladung vergrössert sich das Gesammtvolumen der Zellenbestandtheile um einen geringen Werth-Δ_v. Indem nun zwei gegen einander geschaltete und unter verschiedenen Drucken (p_1 und p_2) stehende Zellen sich elektrisch bethätigen, wird die Arbeit $(E_2 - E_1)$ 96540 Voltcoulomb geleistet, deren einziges Aequivalent die Arbeit ist, welche die äusseren Drucke über das Volumen Δ_v in beiden Zellen leisten, d. i. $(p_2 - p_1)\,\Delta_v$ Literatmosphären resp. 101,3 $(p_2 - p_1)\,\Delta_v$ Voltcoulombs. Man erhält also:

$$E_2 - E_1 = 1{,}04 \cdot 10^{-3} (p_2 - p_1) \Delta_v \text{ Volt.}$$

Durch einen Versuch mit einem im Dilatometer eingeschlossenen Plattenpaar ergab sich bei Stromentnahme die Ausdehnung Δ_v zu $11 \cdot 10^{-3}$ l (auf 1 F berechnet), woraus sich ergiebt:

$$E_2 - E_1 = -11{,}4 \cdot 10^{-6} (p_2 - p_1) \text{ Volt.}$$

Erhöhung des Druckes bewirkt hiernach eine Abnahme der E. K. von 0,0011 Volt pro 100 Atmosphären, was in guter Uebereinstimmung mit dem Ergebniss Gilbault's[2] — 0,0012 Volt pro 100 Atm. — steht.

Die Thatsache, dass der Bleiakkumulator sich den unter Voraussetzung vollkommener Umkehrbarkeit abgeleiteten thermodynamischen Gleichungen fügt, beweist streng genommen nur, dass der Vorgang bei unendlich kleinen Strömen reversibel ist, d. h., dass die Tendenz zu dem umkehrbaren Vorgange der doppelten Sulfatbildung vorhanden ist. Die E. K. der arbeitenden Zelle weicht dagegen bis zu mehreren Zehntel Volt vom theoretischen Werthe ab. Der Verf. hat bekanntlich darauf hingewiesen, dass zur Erklärung der Abweichung nicht ein veränderter chemischer Vorgang, sondern die Konzentrationsänderungen der Säure in den Elektroden in Betracht zu ziehen seien, und diese Ansicht durch Versuche gestützt.[3] Zur weiteren Bestätigung wird eine grosse technische Zelle Lade- und Entladeströmen von wechselndem Werthe unterworfen.[4] Fig. 45 zeigt, wie mit abnehmendem Strome die Spannungen gegen den normalen Werth der stromlosen Zelle konvergiren, womit bewiesen ist, dass die sehr geringe Polarisation

1) S. 55.
2) Comptes rendus **113**. S. 465.
3) Jahrb. **5**. 154.
4) S. 66.

nicht veränderten chemischen Vorgängen, sondern einem bei Ladung und Entladung nahezu gleich wirkenden Einflusse, d. i. Konzentrationsverschiebungen zuzuschreiben ist.

Der rasche Anstieg der Spannung am Ende der Ladung wird von Dolezalek der Verarmung des Elektrolyten an Pb-Ionen zuge-

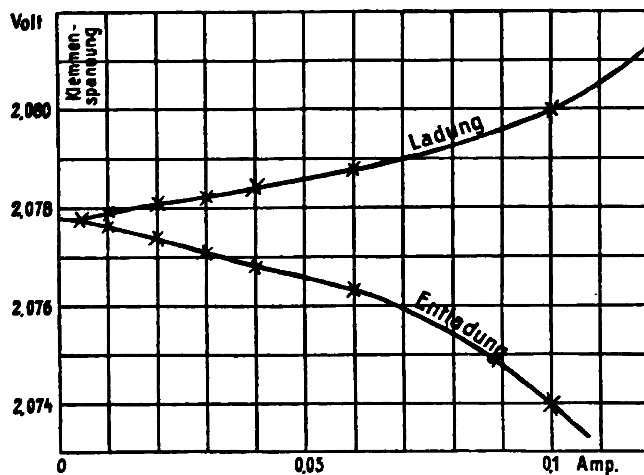


Fig. 45.

schrieben,[1] welche am Ende der Ladung fast vollkommen herauselektrolysirt seien. Das nach Ladungsunterbrechung erfolgende langsame Absinken der Ueberspannung einer Zelle bis auf den normalen Werth wird durch Rückdiffusion dieser Ionen aus dem Elektrolyten in das Platteninnere erklärt. — Ref. möchte dem gegenüber den Einwand erheben, dass die Zelle unter Beibehaltung dieser Ueberspannung — dieselbe rührt übrigens nach Stromunterbrechung fast nur von der Superoxydplatte her! — eine Strommenge abzugeben im Stande ist, welche sogar eine sehr vielfache Uebersättigung an $PbSO_4$ hervorrufen könnte, so dass also $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenmangel nicht der Grund der hohen Spannung sein kann.

Ueber den Widerstand von Bleiakkumulatoren und seine Vertheilung auf die beiden Elektroden haben ferner F. Dolezalek und R. Gahl[2] eine eingehende Untersuchung veröffentlicht. Die Messungen wurden nach der Nernst-Haagn'schen[3] Kondensator-Brückenschaltung mit der aus Fig. 46 erhellenden Abänderung (*c* sind die Kondensatoren, w_1 die untersuchte Zelle) angestellt. Die vor-

1) S. 62 u. 72.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 429 u. 437.
3) Jahrb. 8. 54.

herige Aichung des Messdrahtes W_2 geschah empirisch durch Einschalten bekannter Widerstände an Stelle von W_1. Es ergab sich bei einer Säuredichte von 1,18 bei 17° C. der Widerstand einer posisiven Grossoberflächenplatte von 135 qcm Querschnitt gegen eine gleiche in 1,4 cm Distanz befindliche zu 0,0174 Ohm, gegen eine negative Massenplatte von 133 qcm in 1,45 cm Distanz zu 0,0189 Ohm. Von diesem Widerstand entfällt auf den Säurewiderstand der Rechnung nach 0,0145 resp. 0,0152 Ohm, also auf die Platte selbst nur $^1/_5$ bis $^1/_6$ des an sich bereits so geringen Gesammtwiderstandes. Um den Verlauf des Widerstandes bei Bethätigung der Zelle genauer, als es von Haagn[1] geschehen war, zu verfolgen, wurde eine reine Massenplatte (I), eine Massenplatte mit Kern (II) und eine Grossoberflächenplatte (III) zwischen zwei Negativen von beträchtlich grösserer Kapacität entladen und der Zellenwiderstand, dessen Aenderung also

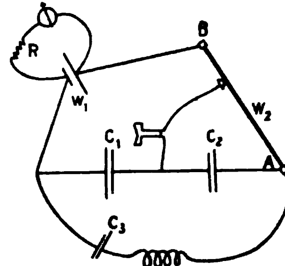


Fig. 46.
C_1, C_2, C_3 Kondensatoren; W_1 zu messendes Element; AB Brückendraht.

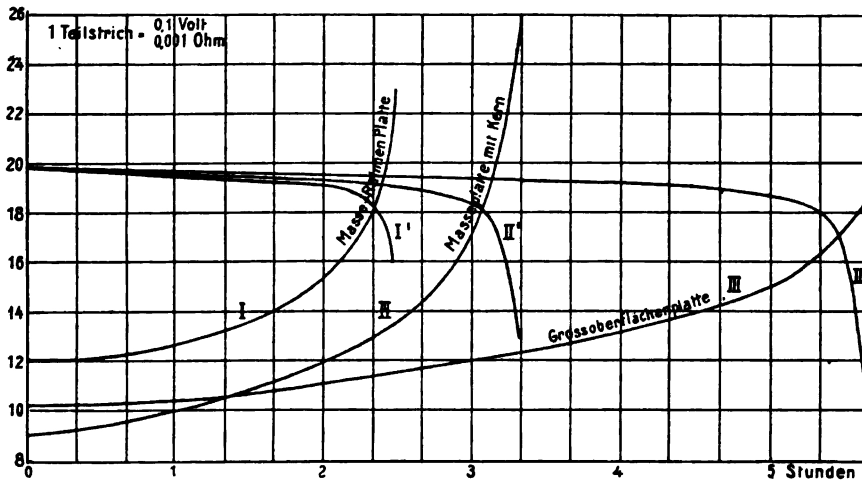


Fig. 47.

wesentlich von der positiven Platte herrührt, messend verfolgt. In Fig. 47 zeigen die oberen drei Kurven den Verlauf der Spannung, die unteren den des Widerstandes. Man erkennt, dass das Ende der

1) Jahrb. 4. 197.

Entladung durch rasche Zunahme des Widerstandes charakterisirt ist. In Fig. 48 sind dieselben Beobachtungen reduzirt auf gleiche Plattengrösse, gleichen Abstand und gleiche Bruchtheile der Kapacität

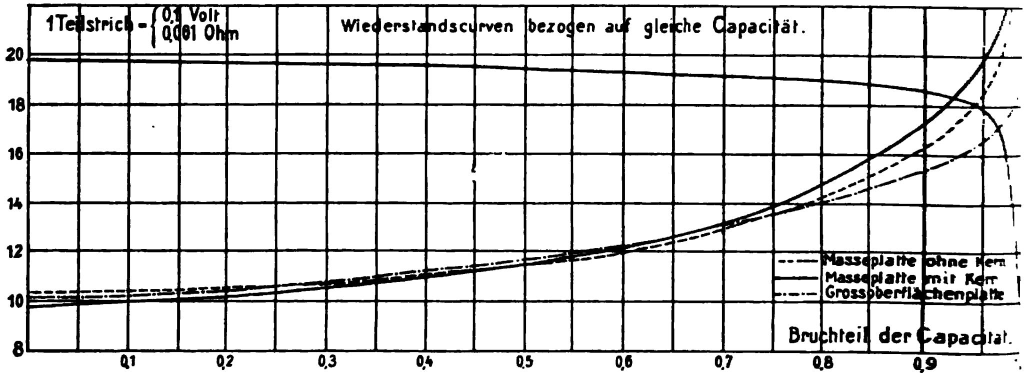


Fig. 48.

(letztere bis Abfall auf 1 Volt gerechnet). Der Widerstand der verschiedenen Typen ist also bei Entladung mit gleichem Strome nicht wesentlich verschieden. Fig. 49 zeigt das Verhalten derselben Platte

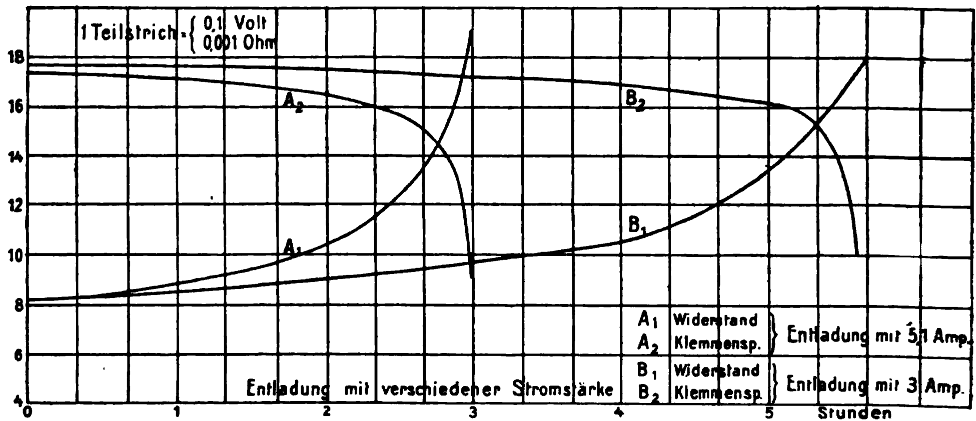


Fig. 49.

bei Entladung mit verschiedenen Stromstärken; der Widerstand nimmt also mit wachsender Stromstärke zu. In der Ruhe nimmt der Widerstand der entladenen Zelle wieder von selbst ab, wie Fig. 50 zeigt, ein Vorgang, welcher der „Erholung“ der E. K. ähnlich sieht und ja auch ähnliche Ursachen hat. Es diffundirt offenbar besser leitende Säure in die mit verdünnter Säure gefüllten Poren der Platten. Die Verff. zeigen, dass diese „Erholungskurve“ sich gut als eine Funktion

(s. punktirte Kurve) darstellen lässt, welche unter der Annahme eines Diffusionsvorganges abgeleitet wird. Fig. 51 zeigt die der „Erholung“ vorangegangene Entladung und die schliessliche Ladung der „ausgeruhten“ Platte, wobei der Widerstand, der ja bereits in der Ruhe bis nahe auf die Hälfte des maximalen Werthes herabgesunken war, nur noch relativ wenig weiter abnimmt. Ein Theil des Spannungsanstiegs am Ende der Ladung ist häufig auf Widerstandserhöhung, die mit der Bläschenbildung zusammenhängen sollte, geschoben worden. Fig. 51 zeigt indessen keinerlei Andeutung eines solchen Zuwachses! — Um ein Urtheil über das Verhalten der negativen Platte zu erhalten, wurde sowohl

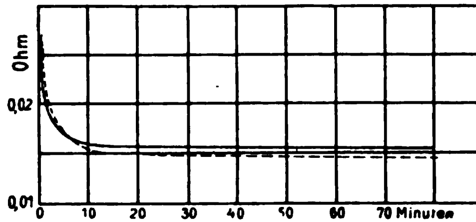


Fig. 50.

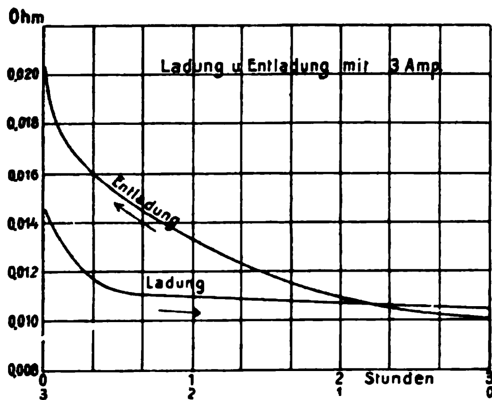


Fig. 51.

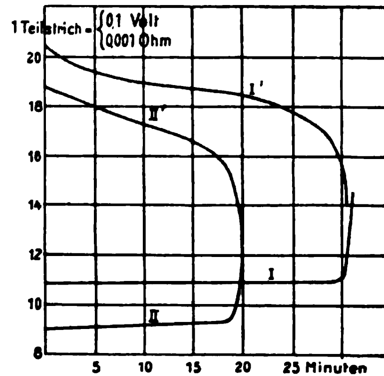


Fig. 52.

eine Massenrahmenplatte I wie eine Massenplatte II zunächst zwischen Bleiblechen bis auf 0,2 Volt Spannungsabfall als Anode benutzt, dann zwischen zwei Positive gesetzt und weiter entladen. Fig. 52 zeigt die Kurven, an denen die Plötzlichkeit des Widerstandsanstiegs am Ende der Entladung sehr interessant ist und insbesondere dem Akkumulatorentechniker Aufklärung über das eigenthümliche Verhalten mancher entladenen Zellen geben wird.

Die Widerstandsänderung bei der Entladung von negativen Platten hoher Kapacität kommt demnach durchaus nicht in Betracht,

sondern nur die Widerstandsänderung der positiven Platten. Aber auch hier tritt der Einfluss des Widerstandes auf die Spannnng zurück gegenüber dem der Konzentrationsänderungen an den Elektroden.

Einen Beitrag zur Theorie des Akkumulators[1] brachte E. Abel. Sieht man mit le Blanc den Vorgang an der Superoxydelektrode als reversible Abladung von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$- zu $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen an, so kann man sich diese Abladung so geleitet denken, dass erst $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu Blei entladen wird und dann das Blei wieder zu $Pb^{\cdot\cdot}$ aufgeladen wird. Die mit 2 F verbundene Arbeit dieses Vorganges ist:

$$A_1 = RT\ln\frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1}{C_{Pb_i}} + RT\ln\frac{C_{Pb_0}}{[Pb^{\cdot\cdot}]},$$

wo $[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]$ die Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, die $[Pb^{\cdot\cdot}]$ der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen ($PbSO_4$ ist Bodenkörper) bedeutet. C_{Pb_i} und C_{Pb_0} sind die Lösungstensionen des Bleies je nach seiner Fähigkeit, $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$- oder $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen zu entsenden. Die Arbeit an der Bleischwammelektrode ist bekanntlich:

$$A_2 = RT\ln\frac{C_{Pb_0}}{[Pb^{\cdot\cdot}]},$$

daher

$$E = \frac{A_1 + A_2}{2} = \frac{RT}{2}\ln\frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1}{C_{Pb_i}} + RT\ln\frac{C_{Pb_0}}{[Pb^{\cdot\cdot}]}.$$

Wegen des an der Bleischwammelektrode vorhandenen Gleichgewichtes: $2Pb^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Pb$ kann man den Vorgang $Pb \rightarrow [Pb^{\cdot\cdot}]$ ersetzt denken durch den mit der gleichen Arbeitsleistung verbundenen: $\frac{Pb}{2} \rightarrow \frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2}{2}$, wenn man mit $[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2$ die sich mit $[Pb^{\cdot\cdot}]$ bei Gegenwart von Pb einstellende $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration bezeichnet. Es ist somit:

$$RT\ln\frac{C_{Pb_0}}{[Pb^{\cdot\cdot}]} = \frac{RT}{2}\ln\frac{C_{Pb_i}}{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2}.$$

Obige Formel für die E. K. des Akkumulators geht dann über in:

$$E = \frac{RT}{2}\ln\frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1}{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2}.$$

Danach stellt sich der Akkumulator dar als eine Konzentrationskette bezüglich der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, deren Konzentrationsverhältniss sich aus $E = 2$ Volt zu 10^{69} berechnet! Ref. kann sich die Bemerkung nicht versagen, dass derartig grosse Zahlen sich überhaupt nur dank der glücklichen Anwendung der Exponentialfunktion auf das Papier bringen lassen. — Da übrigens die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration an der positiven

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 731.

Elektrode bereits einen ausserordentlich kleinen Werth hat — denn sonst müsste ja, wie der Verf. richtig bemerkt, die Plumbilösung zur Schwammelektrode diffundiren und sich dort unter Bleisulfatbildung zersetzen — so ist die absolute Konzentration von $[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2$ durch eine noch weit kleinere Zahl darzustellen.

W. Hibbert[1] hat den — technisch übrigens völlig unbrauchbaren — Pascal-Marino-Akkumulator, in welchem die Schwefelsäure der Bleizelle durch Phosphorsäure ersetzt ist, untersucht. Er findet zwischen 9,66 % und 69 % Phosphorsäuregehalt eine Abnahme der E. K. von ungefähr 1,69 Volt auf 1,86 Volt, beim Bleiakkumulator für gleiches Konzentrationsintervall von 1,94 auf 2,31 Volt. Nach Ueberladung (2,6—2,65 Volt, wie bei der gewöhnlichen Zelle!) fiel die Ueberspannung in ähnlicher Weise wie bei dieser langsam ab. Eine genauere Untersuchung dieser Zelle dürfte auch für die Theorie des Schwefelsäure-Akkumulators interessant sein.

Die Energieverluste in Akkumulatoren hat B. Hopkinson[2] in der Weise untersucht, dass er nicht voll geladene Tudorzellen so oft aufeinander folgenden Ladungen und Entladungen mit gleicher Stromstärke unterwarf, bis sich das Spannungskurvenbild nicht mehr veränderte. Aus den Lade- und Entladespannungskurven (bei etwa fünfstündiger Entladung entsprechendem Strome) ergab sich bei einminutlicher Periode (1/2 Minute Ladung, 1/2 Minute Entladung, wie es etwa den Verhältnissen bei Pufferbatterien entspricht) ein Nutzeffekt bis zu 96,5 %, während er bei 30-minutlicher Periode (Lichtbatterien) zu 92 % sich berechnete. Die Höhe der Zahlen erklärt sich daraus, dass es nicht zur Gasentwicklung kommt. Der Verlust ist also bei „Pufferwirkung" kaum die Hälfte von dem bei länger dauernder Beanspruchung, eine Thatsache, welche dem Akkumulatorentechniker seit langem bekannt ist. Die Erklärung dürfte (in Uebereinstimmung mit der Auffassung Dolezalek's) die sein, dass bei langen Perioden die Diffusion die Konzentrationsverschiebungen wieder zum Theil ausgleicht, so dass der Ladestrom ganz andere Konzentrationsverhältnisse antrifft, als sie während der Entladung geherrscht haben, während bei kurzen Perioden die Säurekonzentration und damit das Potential geringeren Beeinflussungen unterworfen ist.

Sehr bemerkenswerth ist eine Untersuchung von L. Jumau[3] über den Einfluss der Säurenkonzentration auf die Kapacität bei ver-

---

1) Centralbl. f. Akkumulatoren- u. Elementenk. 1901. 266.
2) The Elektrician, Bd. 48. S. 211 u. 263.
3) L'Énergie v. 11. Febr. 1899. Vgl. auch H. A. Earle, Jahrb. 8. 140.

schiedenen Stromstärken, wobei 7 mm dicke, gepastete Platten verwandt wurden. Für diese ergab sich das interessante Resultat, dass die bei einer bestimmten Stromstärke erhältliche Kapacität mit der Säurekonzentration nur bis zu einem gewissen Maximum ansteigt, um bei höheren Säurekonzentrationen wieder abzunehmen. Die ganz schwachen, 25stündigen Entladeströmen entsprechende Kapacität hat ein Maximum für die positive Platte bei 28 %, für die negative Platte bei 17 %. Bei höheren Stromstärken verschiebt sich das Maximum nach höheren Konzentrationen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Entladestromstärke.	Konzentration, bei der die Kapacität ein Maximum.		Maximalwerth der Kapacität.	
	Pos.	Neg.	Pos.	Neg.
0,5	28 %	17 %	12,5	14,6
1	> 48,5 %	20 %	> 11,2	12,6
2	> 48,5 %	23,3 %	> 10,6	10,6
4	> 48,5 %	28,4 %	> 92	8,1

C. Heim[1] hat eine eingehende Untersuchung über die Ladung von Akkumulatoren bei konstanter Spannung veröffentlicht. Es wurden zwei gleich grosse, aber verschieden konstruirte Zellen einer grossen Reihe von Ladungen und Entladungen unterworfen und dabei unter anderem konstatirt, dass die Wirkungsgrade bei Ladung mit konstantem Strom von den bei Ladung mit konstanter Spannung (2,4—2,5 Volt) erzielten nicht sehr wesentlich verschieden sind, ferner dass eine etwa 1 $^1/_2$ stündige Ladung bei 2,5 Volt nöthig ist, um der Zelle die volle Kapacität zu geben, während bei $^1/_2$ stündiger Ladung unter 2,4 Volt nur die Hälfte, unter 2,5 Volt zwei Drittel der Kapacität eingeladen werden. Der Verf. macht mit Recht darauf aufmerksam, dass zur Erklärung der Schwankungen in Kapacität und Nutzeffekt einer Zelle die Temperaturschwankungen in Berücksichtigung zu ziehen sind.

Diese letztere Ansicht wird bestätigt durch eine weitere Mittheilung desselben Verf. über „ein Verfahren zur Steigerung der Kapacität der Akkmulatoren“.[2] Es zeigt sich, dass die Spannung am Ende der Ladung mit steigender Temperatur heruntergeht. Die Spannung beträgt:

---

1) Elektrot. Zeitschr. 1900, 269. Vgl. auch Cahen u. Donaldson, Jahrb. 5. S. 271.

2) Elektrot. Zeitschr. 1901. 811.

bei 14°	. . . .	2,70 Volt
„ 30°	. . . .	2,58 „
„ 45°	. . . .	2,52 „

Die Zunahme der Kapacität beträgt zwischen 14° und 45° pro 1°: 2,6 bis 3 % des Betrages bei 14°. Fig. 53 zeigt, dass die Entladungskurve für die höhere Temperatur höher, die Ladekurve

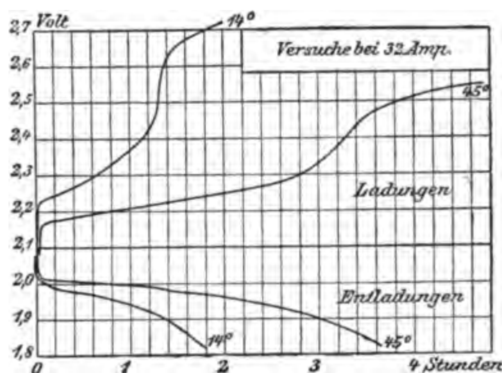


Fig. 53.

andererseits tiefer verläuft als unter normalen Verhältnissen. Es ergiebt sich so als Verhältniss der mittleren Entladespannung zur mittleren Ladespannung der hohe Werth von 0,84 bei 45°, während er 0,795 bei 14° beträgt (zweistündiger Entladestrom).[1] Dieses den Nutzeffekt begünstigende Moment wird aber durch erhöhte Selbstentladung kompensirt. Die Wirkung der erhöhten Temperatur wird in erster Linie auf Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit der Säure zurückgeführt, wozu noch Erhöhung der Leitfähigkeit und der E. K. kommt. Verf. hat auf das Verfahren der Kapacitätserhöhung durch Heizung ein Patent genommen (s. a. S. 314).

Eine gleichzeitig mit obiger Arbeit erschienene Veröffentlichung von M. U. Schoop[2] (Ueber den Einfluss der Säuretemperatur auf die Kapacität des Bleiakkumulators) bestätigt im Wesentlichen die Angaben Heims.

---

1) Referent fand bei einer vor längerer Zeit an einer Zelle bei 100° ausgeführten Untersuchung als Verhältniss der Spannungen (zur Zeit ihrer grössten Konstanz abgelesen, bei fünfstündigem Strom) 0,97. Die Zelle war also bis auf 3 % reversibel, während bei gewöhnlicher Temperatur die gleiche Zelle 10 % Verlust ergab.

2) l'Éclairage électrique B **29**. **149**.

Ch. Liagre[1] fasst seine Versuche über den „Einfluss der Temperatur auf die Kapacität der Bleiakkumulatoren“ in dem Diagramm Fig. 54 zusammen. Man ist einigermaassen erstaunt zu sehen, dass bei beliebiger Entladestromstärke die Kapacität

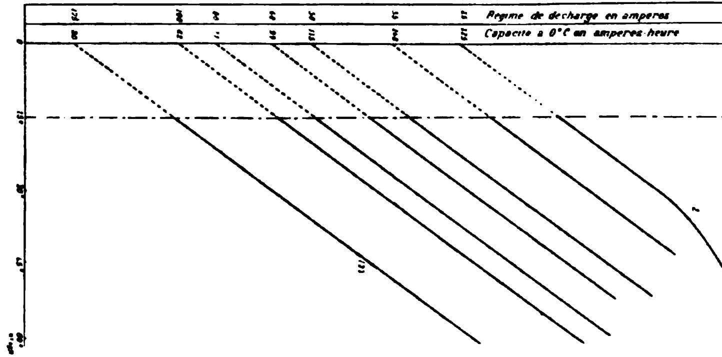


Fig. 54.

der Zelle durch Temperaturerhöhung um den absolut gleichen Betrag linear zunehmen soll. Die Kapacität bei hoher Stromstärke wird danach durch Erwärmung vervielfacht, die niedriger Stromstärke entsprechende (nahezu maximale) wird wenig beeinflusst, was allerdings so weit wahrscheinlich. Die Messungen erscheinen dem Ref. sehr revisionsbedürftig.

H. Wehrlin[2] hat unter dem Titel: „Zu der Charakteristik der Bleiakkumulatoren und ihrer Abhängigkeit von der Elektrodenkonstruktion“ interessante Kurven mitgetheilt, welche an einer positiven Grossoberflächenplatte, einer Gitter- und einer Massenplatte von gleicher dreistündiger Kapacität aufgenommen wurden. Bei ersterer Platte ist die Menge der Masse am geringsten, die Säurezirkulation also bei weitem am besten. Nun sind die Entladungsspannungskurven und damit die Kapacitäten wesentlich durch die Säurekonzentration in der Masse bedingt, solange diese letztere in grossem Ueberschuss vorhanden, während natürlich bei Massenmangel auch durch diesen das Plattenpotential herabgedrückt wird. Demgemäss zeigt die Kapacität der Grossoberflächenplatte sehr geringe Abhängigkeit von der Stromstärke, andererseits aber auch einen relativ niedrigen Maximalwerth, während die Kapacität der anderen Platten viel empfindlicher gegen Veränderung der Stromstärke ist und sich durch weitgehende

1) Zeitschr. f. Eelktrot. **1901**. 353, 362.

2) Centralbl. f. Akkumulatoren- u. Elementenk. **1901**. 33, 49.

Erniedrigung des Stromes bei der Massenplatte ausserordentlich vermehren lässt. Aus dem obigen Grunde sinkt die Spannung im Verlauf der Entladung viel gleichmässiger bei den gepasteten Platten, als bei der Grossoberflächenplatte, bei welcher erst am Ende der Entladung, wenn die Masse bereits stark ausgenützt ist, ein rascher und steiler Spannungsabfall einsetzt. Der Verf. zeigt ferner an einer transportablen Zelle, welche relativ wenig Säure enthielt, dass die Kapacität in hohem Maasse von der absoluten Menge des Elektrolyten abhängig ist. Die maximale Kapacität stieg von 70 auf 78 Amp.-St., wenn statt 1170 ccm Säure von 27° B. deren 2000 eingefüllt wurden.

In den letzten Jahren sind von Ch. Pollak, E. W. Jungner und Edison (s. d. technischen Theil) eine Reihe Nichtbleiakkumulatoren konstruirt worden, an denen das Interessanteste zur Zeit noch sicherlich ihre Theorie ist. Eine Besprechung an dieser Stelle rechtfertigt sich um so eher, als ihr Studium auch Aufschlüsse über den Bleiakkumulator in Aussicht stellt. Der diesen Ketten (Pollak: Fe Alkali Fe_2O_3; Jungner: Cd resp. Cu Alkali Ag_2O_2; Edison: Fe Alkali NiO_2) gemeinsame Vorgang ist Sauerstoffübertragung von der einen Elektrode zur andern und Nichtbetheiligung (im wesentlichen) des Elektrolyten am Elektrodenvorgange. Man kann sich vorstellen, dass Sauerstoff von einem fingirten, sehr hohen Drucke an der positiven Elektrode zur negativen Elektrode übergeht, wo der Sauerstoffdruck ausserordentlich gering zu denken ist. Bei Nichtbetheiligung des Elektrolyten müsste die E. K. aus thermodynamischen Gründen unabhängig sowohl von der Konzentration als auch von der Natur der Lösung sein. Da jedoch bei der Entladung sich jedenfalls Hydrate bilden werden, die Lösung dabei also um ein weniges konzentrirter werden wird, so wird die E. K. mit der Verdünnung um den geringen Werth π zunehmen, der durch die Arbeit der isotherm-reversiblen Ueberführung des in Reaktion tretenden Wassers aus der verdünnten Lösung in die konzentrirte gegeben ist. Die Zunahme der E. K. ist also:

$$\pi = x\, 0{,}86 \cdot 10^{-10}\, T \ln \frac{p_1}{p_2},$$

wo x die Anzahl Mole Wasser bedeutet, welche bei Durchgang von $1\,F$ in Reaktion treten. p_1 und p_2 sind die Dampfspannungen über der verdünnten bezw. der konzentrirten Lauge. Die Vorgänge bei Bethätigung der Edisonzelle sind des Näheren von E. F. Roeber[1]

1) Elec. World 37. 1105.

unter der nach obigem nicht ganz genauen Voraussetzung der Nichtbetheiligung des Elektrolyten am Elektrodenvorgange der Hauptsache nach zutreffend beschrieben worden. Der Durchgang von 2 *F* ist danach mit der Ueberführung von 2 *n*-Molen KOH von der Anode zur Kathode und von 1 Mol H_2O von der Kathode zur Anode verknüpft, wenn *n* die Ueberführungszahl des Kations der Kalilauge bedeutet. Gleichgültig also, ob Ladung oder Entladung statt hat, wird die Anodenlauge in demselben Maasse verdünnter, als die Kathodenlauge konzentrirter wird; die Gesammtkonzentration bleibt ungeändert. Bei der Bleizelle wird dagegen bekanntlich die Säure bei der Ladung an beiden Elektroden in ungleichem Maasse konzentrirter, bei der Entladung verdünnter.[1]

Polarisation und Elektrolyse.

Polarisation und Zersetzungsspannungen.

Polarisation. — P. Schoenherr untersuchte die Polarisationskapacität des blanken Platins in ihrer Abhängigkeit von Anwesenheit von Gasen[2]. Macht man die sehr wahrscheinliche Annahme, dass die Polarisation des Platins dadurch zu Stande kommt, dass sich dieses mit Gasen belädt, so ist auch anzunehmen, dass sich die Polarisationskapacität für Wechselstrom erhöht, wenn im Elektrolyten oder besonders in der Elektrode Gase zugegen sind. Platinelektroden, die sich an der Luft mit Sauerstoff gesättigt haben, büssen beim Stehen im gasfreien Elektrolyten von ihrer Kapacität ein (nach einem Versuch des Verf. z. B. in 72 Stunden etwa 40 %), weil der Sauerstoff von den Elektroden fortdiffundirt. Noch stärker sinkt die Kapacität, wenn man erwärmt und wieder abkühlen lässt (in Verf. Versuch bis auf etwa 33 % des ursprünglichen Werthes). Durch die Polarisation der Elektroden mittels einer Parasitelektrode erreicht man wieder den ursprünglichen Werth. Polarisirtes blankes Platin verliert ebenso wie platinirtes Platin mit wachsender Schwingungsdauer des Wechselstromes an Kapacität. Glühen der Elektroden vor

1) Näheres über die Theorie diese Zellen s. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 265.

2) Wied. Ann. d. Phys. 6. 116—124.

der Messung ergab natürlich ein noch stärkeres Zurückgehen der Kapacität als Auskochen, glüht man aber in Sauerstoffatmosphäre, so steigt die Kapacität wieder.

An diese Arbeit schliesst E. Warburg einige theoretische Betrachtungen an (Ueber die Polarisationskapacität des Platins[1]). Sieht man von der Diffusion der Gase vom Platin in den Elektrolyten und in die Elektrode hinein ab, so tritt das Polarisationsmaximum $^1/_4$ Schwingung nach dem Strommaximum im Wechselstrom auf, an der Stelle, wo der Strom die entgegengesetzte Richtung annimmt. Es ist dies ein Grenzfall. Ein zweiter Grenzfall ist, wenn die die Polarisation erzeugenden Veränderungen (z. B. Konzentrationsänderungen an Silberelektroden in Silbernitrat) durch Diffusion ebenso schnell zerstört, wie sie durch den Strom hervorgerufen werden. In der Praxis wird man stets mit Fällen zu thun haben, die zwischen den beiden Grenzfällen liegen. So wird an Platinelektroden in Schwefelsäure das Polarisationsmaximum nicht am Wechselpunkt des Wechselstromes, sondern etwas früher eintreten, also synchron mit irgend einer Stelle des absteigenden Astes des positiven und des aufsteigenden Astes des negativen Theiles der Wechselstromkurve. Verf. leitet eine Formel für einen solchen Fall ab und bespricht an der Hand derselben die Versuche von Schoenherr und andere. — Die grosse Kapacität des Platinmohrs gegenüber dem blanken Platin ist, wie Wien gezeigt hat, nicht der grösseren Oberfläche allein zuzuschreiben, denn die Stromlinien treffen vorzugsweise die vorstehenden Theilchen der Elektrode. Die an den erhabenen Stellen abgeschiedenen Gase werden durch einen, durch Lokalströme beschleunigten Diffusionsvorgang in das Innere der Elektrode befördert, und diese Diffussion ist es, die die Kapacität der Elektroden so sehr vergrössert.

Eine Arbeit von Olivieri[2] (Ueber Polarisation mit Wechselströmen) hat gleichen Inhalt mit der bereits im vorigen Jahre erschienenen Arbeit.[3]

G. di Ciomma hat die Polarisation von Silberelektroden in Silbernitratlösung gemessen,[4] indem er einen mit bestimmten Elektricitätsmengen geladenen Kondensator in ein Silbervoltameter entlud und die Polarisation des letzteren mit einem ballistischen

1) Wied. Ann. d. Phys. **6**. 125—135.
2) Physik. Zeitschr. **2**. 225—227.
3) Jahrb. **7**. 222.
4) Nuov. Cim. (4) **12**. 258—279.

Galvanometer bestimmte. Die Proportionalität zwischen Ausschlag des Galvanometers und Polarisation gleich nach Stromöffnung wurde an einem Knallgasvoltameter festgestellt. Die Polarisation des Silbervoltameters ist nur bestimmt durch die ladende Elektricitätsmenge und gleich der Summe der E. M. K. an beiden Elektroden, die gleich sind, wenn die Elektroden gleich gross sind. Je kleiner die Elektrodenoberfläche, desto grösser ist die durch dieselbe Elektricitätsmenge hervorgerufene Polarisation (Proportionalität). Erhöht man die polarisirende E. M. K., so steigt die Polarisation zunächst derselben proportional, dann langsam, erreicht ein Maximum, um dann wieder etwas zu sinken, erst rascher, dann langsamer. Temperaturerhöhung bewirkt eine Abnahme der Polarisation, gleiche Oberfläche und gleiche ladende Elektricitätsmenge vorausgesetzt. Ueber 0,064 Volt liess sich das Silbervoltameter überhaupt nicht polarisiren.

A. Campetti[1] hat an Magnesium in alkalischer Lösung ähnliche anodische Polarisationserscheinungen beobachtet, wie Aluminium sie aufweist. Die Natronlaugelösung hatte 1,064 bis 1,220 spec. Gewicht. Wechselstrom von 30 Wechseln pro Sekunde liess sich mit einem Nutzeffekt von 85—90 % in Gleichstrom umwandeln, so dass Magnesium zum Gleichrichten mindestens ebenso gut verwendbar erscheint, als Aluminium.

Zersetzungsspannungen. — Einen Laboratoriumsapparat für Zersetzungsspannungen beschreibt W. D. Bancroft.[2] Verf. misst Strom und Spannung, welch' letztere variirt wird, an einer elektrolytischen Zelle, die mit dem zu messenden Elektrolyt gefüllt ist. Wo die Kurve „Stromstärke/Spannung" eine plötzliche Richtungsänderung erleidet, ist die Zersetzungsspannung. Welcher Elektrochemiker mag diese Methode nicht schon gekannt und oft genug benutzt haben?

J. F. Sacher beschreibt sehr eingehend sehr umfangreiche Versuche über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd und Bleichlorid[3] bei den Temperaturen 385 bis 563 resp. 575 bis 694°. Die Zersetzungsspannungen wurden sowohl nach der gewöhnlichen Methode bestimmt als auch durch Beobachtung der Polarisations-E. M. K. gleich nach Oeffnung des elektrolysirenden Stromes. Geschmolzenes NaOH zeigt zwei kathodische

1) Alti die Torino **36**. 251—256.
2) Journ. of. physic. Chem. **5**. 133—136.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**. 385—460.

und zwei anodische Zersetzungspunkte, entsprechend den Ionen $H^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, OH' und O''. Kathodisch liegen dieselben bei 1,16 und 2,06 Volt, anodisch bei 0,11 und 1,31 Volt. Verf. schreibt die niederen Punkte den Ionen $H^{\cdot}$ und O'' zu. Mit steigender Entwässerung der NaOH verschwinden die beiden niederen Knickpunkte mehr und mehr. Die kathodische Polarisation wies bei der Entladung ebenfalls auf zwei Polarisationswerthe hin, der obere bei 2,06 liegend, der untere undeutlich und nicht konstant. — Bei Bleichlorid treten scheinbar zwei Knickpunkte auf, wenn man, wie Garrard es gethan hat, die Elektrodenräume nicht genügend trennt. Der obere Knickpunkt bleibt konstant (1,256 bei 575° und 1,190 Volt bei 681°), auch wenn man die Elektrodenräume trennt, der untere verschwindet dann. Es deutet dies darauf hin, dass der untere Knickpunkt durch Depolarisationserscheinungen hervorgerufen ist. (Vgl. S. 339).

Um eine Bemerkung von Ostwald, dass die mechanische Oberflächenbeschaffenheit der Metalle für die Ueberspannung maassgebend sein könnte, zu widerlegen, haben A. Coehn und Dannenberg die Zersetzungsspannung des Wasserstoffes[1] an den verschiedenen Metallen, A. Coehn und E. Neumann[2] die Abscheidungsspannung desselben an festem Quecksilber gemessen.

Dass die in Form von Bläschen sichtbare Wasserstoffabscheidung an verschiedenen Metallen bei verschiedenen Spannungen beginnt, hat Caspari[3] gezeigt. Verff. machten die ganz überraschende Beobachtung, dass dies auch bei den durch Kurvenaufnahmen erhaltenen Zersetzungspunkten der Fall sei, dun zwar erhielten sie umstehende Entladungspotentiale des Wasserstoffes an den verschiedenen Metallen, übereinstimmend aus H_2SO_4- und KOH-Lösung, bezogen auf eine Platin-Wasserstoffelektrode in derselben Lösung als Nullpunkt.

Es ist also die von Caspari beobachtete Ueberspannung nicht allein auf Verzögerung der Gasentwicklung zurückzuführen. Wie zu erwarten war, ist das Entladungspotential des Wasserstoffes an Palladium sehr erniedrigt, weil Palladium leicht eine Wasserstofflegirung eingeht. Die Bläschenbildung an Palladium scheint sehr verzögert zu werden, durch welche Ursachen, ist nicht bekannt. Auch bei den anderen Metallen wird die Bläschenbildung zum Theil stark verzögert. Schliesst man in Analogie mit Beobachtungen über die Aenderung der Zersetzungsspannung durch Legirungs-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. 609—629.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**. 353—354.
3) Jahrb. **6**. 186.

bildung, so würde aus der Reihe hervorgehen, dass Wasserstoff mit allen Metallen Legirungen bildet, wodurch das Entladungspotential des Wasserstoffes erniedrigt wird, dass also die Wasserstoffentladung an einem Metall, mit welchem es keine Legirung zu bilden im Stande ist, viel höher liegt, als bisher angenommen wurde. Gegen

Kathoden-material	Entladungspotential aus Schwefelsäure	Entladungspotential aus Kalilauge	Bläschenbildung nach Caspari
Pd	— 0,26	— 0,24	+ 0,46
Pt	± 0	± 0,02	+ 0,005
Fe	+ 0,03	—	+ 0,08
Au	+ 0,05	+ 0,07	+ 0,02
Ag	+ 0,07	+ 0,12	+ 0,15
Ni	+ 0,14	—	+ 0,21
Cu	+ 0,19	+ 0,19	+ 0,23
Al	+ 0,27	—	—
Pb	+ 0,36	—	+ 0,64
Hg	+ 0,44	+ 0,44	+ 0,78

Sauerstoff würde sich für ein solches Metall nicht der bisher angenommene Werth 1,08, sondern wahrscheinlich ein höherer Werth als am Quecksilber, also höher als 1,52 (1,08 + 0,44), ergeben.

Nach der zweiten Mittheilung wurde Quecksilber, übergossen mit 20 ccm konzentrirter HCl in 200 ccm Alkohol, auf — 85° gekühlt, und also zum erstarren gebracht. Die Abscheidungsspannungen sind bei der tiefen Temperatur natürlich ganz andere, doch handelte es sich hier nur darum, die Differenz zwischen der Abscheidungsspannung an Platin und an Quecksilber zu messen. Wenn die andere Elektrode aus Zink war, so waren die Entladungspotentiale des Wasserstoffs an der

	18°	— 85°
Platinkathode	0,745	0,430
Quecksilberkathode	0,346	0,123
	0,399	0,307.

Wie zu erwarten, waren die Differenzen nicht absolut gleich, doch zeigt sich, dass ein wesentlicher Einfluss durch die Oberflächenbeschaffenheit nicht ausgeübt wird.

Wie man für gelöste Salze Zersetzungsspannungen, das heisst Abscheidungsspannungen ihrer Ionen finden kann, so kann man für die verschiedenen Oxydationsmittel Reduktionspannnngen ermitteln. Wie wir S. 240 sahen, sind die beiden Begriffe vollkommen identisch und von Haber unter dem von Nernst vorgeschlagenen

Namen „Elektrolytische Potentiale (ep_T)“ zusammengefasst worden. Ebenso wie man einer gewissen elektromotorischen Kraft bedarf, um ein Metall auf einer Elektrode abzuscheiden, die einer Wasserstoffelektrode gegenüber steht, und wie das abgeschiedene Metall mit genau derselben, aber entgegengesetzt gerichteten elektromotorischen Kraft wieder in Lösung zu geben strebt — in einem Fall wird das Metall reduzirt, wirkt also oxydirend, in dem anderen wirkt das Metall reduzirend, wird also oxydirt —, ebenso giebt es eine elektromotorische Kraft, mit der man ein Oxydationsmittel, welches eine einer Wasserstoffelektrode gegenüberstehende Elektrode umgiebt, gerade reduziren kann, gleich aber entgegengesetzt derjenigen E.M.K., welche dasselbe einer Wasserstoffelektrode gegenüberstehende Oxydationsmittel mit der Elektrode zu liefern vermag. Positive Oxydationspotentiale sind also negative Reduktionspotentiale und umgekehrt. Z. B.

Pt | 0,05 n. KIO_3 + 0,01 KOH = — 0,53 Volt abs.
Pt | 0,05 $KBrO_3$ + 0,01 KOH = — 0,71 „ „
Pt | 0,05 K_2CrO_4 + 0,01 KOH = — 0,51 „ „
Pt | 1,0 $NaClO_3$ + 0,01 KOH = — 0,45 „ „
Pt | 1,0 KNO_3 + 0,01 KOH = — 0,45 „ „

Werthe, die in der gleich zu besprechenden Arbeit gemessen sind, d. h., dass eine von dem betreffenden Elektrolyten umgebene Platinelektrode gegen eine von Wasserstoff umspülte und mit Wasserstoffionen von normaler Konzentration umgebene platinirte Platinelektrode die dahinter stehende elektromotorische Kraft hat, in dem Sinne, dass der positive Strom in der Lösung von der Wasserstoffelektrode zur Oxydationselektrode fliesst. Schaltet man einer solchen Kette eine andere entgegen und steigert deren Kraft allmählich, so wird die Kurve „Strom—Spannung“ an der Stelle, wo man den Werth der eignen E. M. K. der zu messenden Zelle überschreitet, eine plötzliche Richtungsänderung erfahren, genau wie bei der Zersetzungsspannungsmessung der gelösten Salze.

Die Forderung, dass die Abscheidungsspannung eines Ions gleich dem elektrolytischen Potential der das Ion enthaltenden Lösung gegen den betreffenden neutralen Stoff ist, ist nicht immer erfüllt. Man bedarf z. B. bei der Abscheidung des Wasserstoffes je nach der Natur des Elektrodenmetalles einer gewissen „Ueberspannung“, wie Caspari beobachtet hat.[1] Diese Erscheinung hat noch keine einwandsfreie Erklärung gefunden. Ganz die gleiche Erscheinung wie bei der Wasserstoffentwicklung findet sich auch bei anderen Elektroden-

1) Jahrb. 6. 186.

vorgängen, besonders hat sie neuerdings E. **Müller** bei den Reduktions- und Oxydationsvorgängen zweifellos nachgewiesen (**Studien über kathodische Polarisation und Depolarisation**).[1] **Müller** stellt zunächst die bekannten durch die Ueberspannung des Wasserstoffes zu erklärenden Erscheinungen bei der Reduktion schwer reduzirbarer Körper kritisch zusammen[2] und beschreibt sodann seine Versuchsanordnung. Diese ist so beschaffen, dass man sowohl das Oxydationspotential der in obiger Tabelle stehenden Halbelemente gegen ein Normalelement messen, als auch diejenige E. M. K. bestimmen kann, die gerade genügt, um dieselben Stoffe zu reduziren (das „**Depolarisationspotential**"). Beide müssten bei demselben Werth liegen, wenn keine der Ueberspannung analoge Verzögerungserscheinung aufträte, und man kann aus der Nichtübereinstimmung auf solche schliessen. Die Anordnung ist ferner so, dass man ein empfindliches Galvanometer zur Messung der Stromstärken entbehren und statt dessen eine **Poggendorff**'sche Konpensationsschaltung mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument anwenden kann. Durch Aufnahme der Zersetzungskurven von H_2SO_4 und HCl wurde die Methode als brauchbar erwiesen. Als grosse unpolarisirbare Gegenelektrode wurde eine Sauerstoffelektrode, die eine Kontrolle durch Messung gegen die Decinormalelektrode erfuhr, benutzt, da es sich um eine Aufnahme von kathodischen Zersetzungspunkten handelte.

Das Abscheidungspotential des Wasserstoffs an Platin aus einer Lösung 0,05 K_2SO_4 + 0,01 n. KOH wurde bei etwa + 0,42 Volt absolut gefunden. Aus normaler Säurelösung liegt es bei — 0,27 Volt abs.[3] (Platinkathode). Die Zahl + 0,42 stimmt ungefähr mit der **Nernst**'schen Formel:

$$\varepsilon = -0{,}277 - 0{,}058 \log C_{H^\cdot}; \quad C_{H^\cdot} = \frac{\text{ca. } 10^{-14}}{C_{OH'}} = \text{ca. } 10^{-12}$$
$$= -0{,}277 - (-0{,}7) = +4{,}23.$$

Fügt man statt des K_2SO_4 der Kalilauge die Stoffe, deren Depolarisationspotential gemessen werden soll, nämlich:


0,05 KIO_3 0,05 $KBrO_3$ 0,05 K_2CrO_4 $^1/_1$ $NaClO_3$ $^1/_1$ KNO_3

hinzu, so müssten die Knicke in den Kurven „Spannung—Strom" nach obiger Tabelle auftreten bei den absoluten Potentialen:

---

1) Habilitationsschrift Dresden; Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**. 1—89.

2) Vgl. Jahrb. **7**. 245.

3) Man muss also, um zu der **Nernst**'schen Einheit (Jahrb. **7**. 181) zu gelangen, zu sämmtlichen Werthen des Verf. + 0,277 Volt addiren.

— 0,53 — 0,71 — 0,51 — 0,45 — 0,45.

Sie treten später auf, nämlich ungefähr bei den Potentialen:

— 0,45 — 0,65 + 0,39 + 0,3 + 0,4,

so dass es bei den ersten beiden Stoffen scheint, als ob die Reduktion eine erhebliche Verzögerung, „Ueberspannung", erleidet und dass bei den letzten drei eine Reduktion nicht eintritt, bevor nicht der Wasserstoff als Gas entladen wird. Am auffallendsten ist dies bei dem in chemischer Beziehung dem Kaliumjodat so nahe liegenden Oxydationsmittel Chromat. Ueber die Ursache in diesem Fall hat Verf. am Schluss vorliegender Arbeit besondere Versuche gemacht, die weiter unten nach einer anderen Veröffentlichung (S. 328) besprochen wird. Die Absolutwerthe der als Ueberspannung zu bezeichnenden Unregelmässigkeiten dürften nach Verf. eigener Ansicht nicht aus obigen Zahlen zu ermitteln sein; dazu wäre noch eine Anzahl Fehlerquellen zu berücksichtigen (gelöster Luftsauerstoff etc.).

Nun wurden die Ueberspannungen an verschiedenen Metallen gemessen, zunächst diejenigen des Wasserstoffes aus 0,01 normaler Alkalihydratlösung. Die Zahlen von Caspari, aus normal saurer Lösung gewonnen, sind für diese Lösungen nicht ohne Weiteres maassgebend. Auch wurde nicht das erste Auftreten von Wasserstoffblasen als faktischer Zersetzungspunkt angesehen, wie Caspari es gethan hat, sondern die Knickpunkte der Kurve „Strom — Spannung" bestimmt, wie Coehn und Dannenberg es (S. 289) gethan haben, da die Beobachtung der ersten Wasserstoffbläschen unsicher, besonders subjektiven Fehlern unterworfen ist. Die Abscheidungsspannungen des Wasserstoffes (absolute Potentiale) aus einer 0,01 KOH + $^1/_1$ K_2SO_4-Lösung ergaben sich (ungefähre Zahlen) zu:

an dem Kathodenmetall:	Abscheidungsspannung	Ueberspannung
Pt	+ 0,43	—
Pb	+ 0,95	0,54
Sn	+ 0,97	0,56
Cd	+ 0,98	0,57
Cu	+ 0,46	0,03
Fe	+ 0,65	0,22
Hg	+ 1,0	0,59
Zn	+ 0,96	0,55
Co	+ 0,6	0,17.

Die Kupfer- und Bleielektroden weisen insofern eine Besonderheit auf, als die Stromstärke vor dem normalen Entladungspotential

des Wasserstoffes steigt, darauf konstant bleibt und beim Kupfer bei dem normalen Potential des Wasserstoffes, beim Blei später (bei etwa 0,95 Volt) von neuem steigt. Verf. glaubt nicht, dass eine Wasserstofflegirungsbildung die Ursache ist, sondern spurenweise gelöstes Metall, welches sich vor dem Wasserstoff abscheide. Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag, der sehr beständig ist. Setzt man dem Elektrolyten statt Kaliumsulfat Kaliumjodat zu, so beginnt der Anstieg der Kurven an platinirtem Platin bei — 0,45, an glattem Platin erst bei + 0,0 Volt, so dass die Reduktion des Jodats an glattem Platin eine starke Verzögerung gegenüber derjenigen an platinirtem Platin erleidet. Für Kaliumnitrat sind die Abscheidungspotentiale an den Metallen:

$Pt_{plat.}$	Pt_{blank}	Fe	Hg	Zn
+ 0,4	0,45	0,45	0,8	0,75.

Die letzten beiden Metalle bedürfen auch der grössten Ueberspannung für die Wasserstoffentwicklung. Nur da, wo die Wasserstoffentwicklung später erfolgt als die Reduktion, ist letztere möglich; die betreffenden Zahlen für die Wasserstoffentwicklung waren aber:

etwa 0,43 0,50 0,65 1,0 0,96,

so dass man an den drei letzteren Metallen die Stromarbeit fast quantitativ zur Reduktion des Nitrats verwenden kann, an Platin nicht annähernd quantitativ. Ein Versuch der Reduktion von $^1/_1$ norm. KNO_3-Lösung mit einer Stromdichte von 0,1 Amp./qcm gab bei 15—20° an den Kathodenmetallen:

$Pt_{plat.}$ Pt_{blank} Eisen Zink

die Reduktionswerthe, gemessen durch Wasserstoffverlust, in Prozenten der gesammten Strommenge (gemessen im Knallgasvoltameter):

14,8 % 75,9 % 97,4 % 96,4 %.

Im Folgenden bespricht der Verf. die Reduktion der verschiedenen Oxydationsmittel und die Produkte der Elektrolyse (s. S. 320).

Schliesslich sucht Verf. das Wesen der Ueberspannung zu erklären. Zunächst wurden an verschiedenen Metallen die Ueberspannungen der Wasserstoffentwicklung bestimmt, also die Caspari-schen Versuche wiederholt. Die Uebereinstimmung zwischen des Verf. und Caspari's Zahlen ist mangelhaft, was daher rührt, dass die Beobachtung der ersten Wasserstoffbläschen sehr subjektiven und zufälligen Einflüssen unterworfen ist. Die Beobachtungen des Verf. an Quecksilber schwankten z. B. zwischen 0,04 und 0,42 Volt. Während Caspari konstatirte, dass die Oberflächenbeschaffenheit des Metalles

ohne Einfluss ist,[1] fand der Verf. einen Einfluss. So ist die Ueberspannung an einem glatten Golddraht um etwa 0,15 Volt grösser als an einem stark vergoldeten Platindraht, ebenso fand sich ein Unterschied für glatten und galvanisch überzogenen Silberdraht. Das würde erklärlich sein, wenn die Ueberspannung durch den langsamen Verlauf der Reaktion



$$H + H \rightarrow H_2$$

verursacht würde. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Verzögerung der Reduktion. Zur Erläuterung geben wir hier zwei Kurven wieder. Die eine Figur stellt die Wasserstoffentwicklung am Gold aus normaler Säurelösung dar, die andere die Reduktion einer $^1/_{20}$ äquivalenten KJO_3-Lösung, die gleichzeitig in Bezug auf KOH 0,01 normal war.

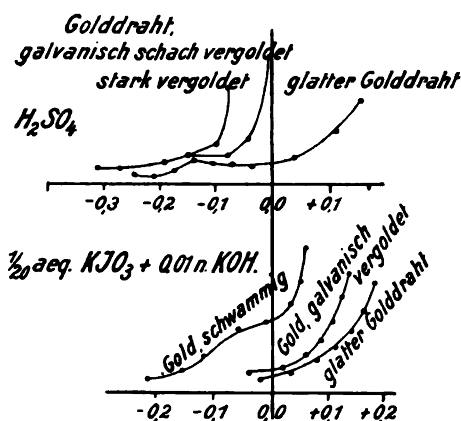


Fig. 55.

Aehnlich liegen die Verhältnisse an anderen Metallen. Verf. denkt sich die Sache folgendermaassen. Erstens ist die Oberfläche von Einfluss. Je grösser dieselbe ist, desto weniger Widerstand ist der Reaktion $H + H \rightarrow H_2$ entgegengesetzt. Zweitens ist die Stellung des Metalls in der Spannungsreihe maassgebend. Die Metalle, welche negativer sind als Wasserstoff, weisen im Allgemeinen eine kleine Ueberspannung auf, die positiveren eine grosse. Beide Einflüsse addiren sich. Dass die Metalle mit grösserer Lösungstension eine grössere Ueberspannung aufweisen, sucht Verf. auf folgende Weise plausibel zu machen: Der Lösungsdruck des Metalles wirkt dem Zug, der die Wasserstoffionen zu entladen bestrebt, entgegen; Verf. lässt aber dabei unentschieden, warum solche Metalle nicht von selber Wasserstoff entwickeln.

Elektrolyse; Allgemeines.

W. Nernst und E. H. Riesenfeld haben theoretische Betrachtungen über Elektrolytische Erscheinungen an der Grenz-

---

1) Jahrb. 6. 186. Vgl. a. Coehn und Neumann S. 290.

fläche zweier Lösungsmittel[1] experimentell bestätigt und sind zu einer Bestimmung der Ueberführungszahl von KJ in Phenol gelangt. Schichtet man in Fig. 56 eine Lösung von Jodkalium in Phenol unter eine solche in Wasser und schickt Strom hindurch, so treten an den Grenzflächen Konzentrationsänderungen auf. Ist die Ueberführungszahl in Bezug auf das Kation (in diesem Falle $K^{\cdot}$) in Wasser n_1 und in Phenol n_2, so wird bei Durchgang von 96600 Coulombs an der Grenzfläche *1*

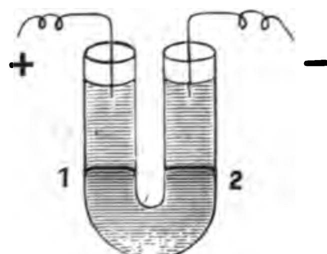


Fig. 56.

hinzuwandern .	n_1 Mol $K^{\cdot}$	und	$(1-n_2)$ Mol J',
fortwandern . .	n_2 „ $K^{\cdot}$	„	$(1-n_1)$ „ J',
also bleiben	(n_1-n_2) Mol $K^{\cdot}$	und	(n_1-n_2) Mol J',
		mithin	(n_1-n_2) Mol KJ.

Die nämliche Rechnung ergiebt für die Grenzfläche *2*:

Es wandern hinzu n_2 Mol $K^{\cdot}$ und $(1-n_1)$ Mol J',
„ „ fort n_1 „ $K^{\cdot}$ „ $(1-n_2)$ „ J'.

Die an der Grenzfläche *2* verbleibende Menge ist (n_2-n_1) Mol KJ. Die Konzentrationsvermehrung an der einen ist also ebenso gross wie die Konzentrationsabnahme an der zweiten Grenzfläche. Benutzt man farbige Elektrolyte, z. B. KJ_3, so kann man die Konzentrationsänderungen sehen und darauf sofort sagen, in welchem Lösungsmittel die Ueberführungszahl grösser ist. So zeigten Kaliumbichromat, Ferrirhodanid, o-Nitrophenol eine Konzentrationszunahme an der Anoden- und eine Konzentrationsabnahme an der Kathodenseite, so dass die Ueberführungszahl im Wasser grösser ist als die Ueberführungszahl im Phenol. Umgekehrt ist es bei KJ_3, Benzopurpurin u. a.

Schwerlösliche Körper, z. B. Gyps, geben eine Abscheidung an der Seite der Konzentrationszunahme. Betrachtungen über Diffusion ergaben das Resultat, dass in gewissen Fällen, zu denen KJ in Wasser und Phenol gehört, die Konzentrationszunahme an der Grenzfläche sich fast quantitativ in der wässrigen Phase wiederfindet, so dass die Bestimmung der KJ-Menge im Wasser genügt, um das Ueberführungsverhältniss des KJ in Phenol zu berechnen. Dieselbe muss unabhängig von den Versuchsbedingungen gefunden werden,

1) Göttinger Nachrichten **1901**. 54—61; Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 645—647.

wenn die theoretischen Ueberlegungen richtig sind. Aenderung der Konzentration, der Länge der Phenolschicht und der Dauer ergaben Abweichungen nur innerhalb der Versuchsfehler. Als Mittelwerth ergiebt sich 0,81 als Ueberführungszahl des Kations in einer Phenol-Jodkalium-Lösung.

Elektrolysirt man eine Alkalisulfidlösung, so treten unter gewissen Versuchsbedingungen, wie K. Koelichen in einem Vortrage (Ueber periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse) mittheilt,[1] periodische Stromschwankungen auf. Durch Potential- und Polarisationsmessungen wurde nachgewiesen, dass dieselben von periodischen Widerstandsänderungen an der Berührungsstelle zwischen Platinanode und Elektrolyt herrühren. Schwefel scheidet sich in einer feinen Schicht auf dem Platin ab, dadurch wird der Widerstand vermehrt, sodann diffundiren die S''-Ionen heran und lösen den Schwefel unter Bildung von Polysulfidanionen wieder auf; der Widerstand sinkt, es wird wieder Schwefel abgeschieden und so fort. Die Kurven, die mit einem Ostwald'schen Registrirapparat[2] (mit einigen Abänderungen) aufgenommen wurden, zeigen einen sehr schnellen Aufstieg des Stromes und ein etwas langsameres Abfallen. Ist schon viel Polysulfid in der Lösung, so werden die Schwingungen schwächer, hören endlich ganz auf; Lösungen von Hydrosulfid schwingen nicht. Wird die Temperatur zu niedrig, so wird die Auflösungsgeschwindigkeit so klein, dass der Schwefel auf der Anode bleibt, die Schwingungen hören auf und die Stromstärke bleibt schwach. Ist die Temperatur zu hoch, so ist die Auflösungsgeschwindigkeit zu gross, es wird überhaupt kein Schwefel abgeschieden, der Strom bleibt auf der oberen Grenze konstant. Je höher die Temperatur ist, desto grösser muss man also die Stromdichte nehmen, um die Schwingungen zu erhalten und umgekehrt. Rauhe Elektroden geben die Schwingungen leichter als glatte. Starkes Rühren durch einen Luftstrom bewirkt, dass die S''-Ionen schnell genug wieder ersetzt werden, um die Schwingungen ganz zum Aufhören zu bringen, da sich dann kein Schwefel mehr abscheidet.

In der Diskussion zu dem Vortrag wurden mehrere ähnliche Beobachtungen erwähnt. Coehn weist darauf hin, dass bei der Elektrolyse von Ammoniumsalzen mit Quecksilberkathoden periodische Schwankungen an der Kathode auftreten. Das Quecksilber schwillt durch Amalgambildung an, bis das Potential des Amalgams gleich

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 629—635.

2) Jahrb. 7. 197.

dem des elektrolysirenden Stromes geworden ist. Dann tritt Zersetzung ein mit Wasserstoffentwicklung, der Strom wird unterbrochen und dadurch dem Amalgam Gelegenheit zur völligen Zersetzung gegeben; dann bildet sich wieder Amalgam etc. — Haber hat ähnliche Beobachtungen bei der Reduktion von Nitrobenzol gemacht; dort treten die Schwingungen um so stärker auf, je näher man dem Potential der Wasserstoffentwicklung in Gasform kommt. — Ostwald vergleicht den kontinuirlichen und periodischen Vorgang mit stationär und tropfenweise fliessendem Wasser; solche und andere Beispiele weisen darauf hin, dass es sich um gleichzeitige Wirkung zweier Energiearten handelt, von denen eine sich nur in begrenzter Menge aufspeichern lässt. — Nernst bemerkt, dass wahrscheinlich bei allen bisher untersuchten Schwingungserscheinungen eine Zurückführung auf zwei Urphänomene möglich ist, einmal auf mechanische Trägheit (im einfachsten Falle die Pendelgleichung), zweitens auf Selbstinduktion (im einfachsten Falle oscillatorische Entladung eines Kondensators). Die Integration der Differentialgleichungen führt bei beiden erwähnten Phänomenen zu periodischen Funktionen. Ob aber die in neuerer Zeit untersuchten chemischen und die hier besprochenen elektrochemischen Schwingungen ebenfalls auf die erwähnten Urphänomene zurückführbar sind, ist noch eine offene Frage, wenn es auch wahrscheinlich ist.

Elektrolyse; Vorgänge auf der Kathode.

Wenn man eine gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat mit einer Eisenkathode bei 0° mit kleiner Stromdichte (0,02 Amp./qcm) elektrolysirt, so löst sich nach Haber[1] das Eisen zu einer goldgelben Flüssigkeit auf, die bei weiterer Elektrolyse braunes Eisenoxydhydrat abscheidet. Erhitzt man die Lösung bei Luftabschluss, so fällt unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd schwarzes, auch unter Wasser magnetisches Eisenoxydhydrat der Formel Fe_8O_{11} ($2FeO\,3Fe_2O_3$) aus. Dasselbe hat wegen seiner tiefschwarzen Farbe als Druckerschwärze Vortheile vor dem gewöhnlichen Eisenoxydul. A. Kaufmann weist nun in einer Arbeit (Ueber den kathodischen Angriff des Eisens in Ammonnitratlösung und über ein neues Eisenoxyduloxyd)[2] nach, dass das Oxyd durch einen einfachen Lösungsvorgang in der durch die Elektrolyse an Ammoniak reich gewordenen Kathodenlauge gebildet wird. Erhitzt man Ferrum

1) Haber, Grundriss d. techn. Elektroch. 1898.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 733—740.

reductum (auch anderes Eisen thut es, aber langsamer) in einer an Ammoniak und Ammoniumnitrat möglichst reichen Lösung, so entsteht dieselbe gelbe Flüssigkeit. Sie ist eine ammoniakalische Ferroammonnitrat-Lösung. Die Lösung des Eisens erfolgt ohne Luftzutritt unter Wasserstoffentwicklung. Das Eisen ist in dieser Lösung in dem komplexen Kation enthalten, wie durch qualitative Ueberführungsmessung nachgewiesen wurde. Die Methode, die sich durch ihre Einfachheit auszeichnet, ist folgende. Die beiden äusseren Glasgefässe der Fig. 57 dienen zur Aufnahme der Elektroden. Von den drei, etwa 12 cm langen und etwa 1,5 cm lichte Weite messenden Doppel-T-Stücken, welche die Elektrodenräume verbinden, sind *a* und *b* auf beiden Seiten bei *I*, *II*, *III*, *IV* mit Thierblase oder künstlichem Pergament verschlossen, während das dritte, mittlere Stück, beiderseitig offen ist. Die Doppel-T-Stücke sind bei *I*, *II*, *III*, *IV* sämmtlich mit Gummiringen untereinander und mit den Elektrodengefässen dicht verbunden. Die Stutzen *f*, *g*, *h* und *k* sind mit Ansätzen und

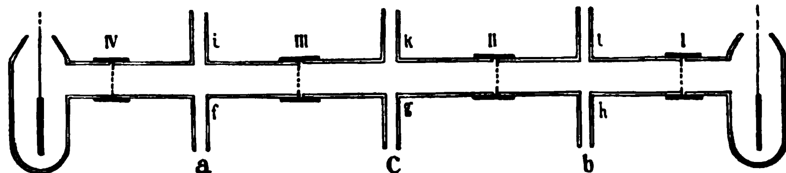


Fig. 57.

Quetschhähnen versehen; die Stutzen *i* und *l* hingegen sind dauernd offen. Das mittlere Stück *c* wurde mit der im geschlossenen Rohr bereiteten goldgelben Eisenammonnitratlösung, die von unverändertem Metall und gefälltem Oxyduloxyd getrennt war, die übrigen Theile des Apparates mit ammoniakalischer Ammonnitratlösung gefüllt. Im Raume *a* und *b* eingedrungene Antheile von gelöstem Eisenoxydul bleiben nicht als solche erhalten und wandern nicht an die Elektroden weiter, weil der durch die offenen Stutzen *i* und *l* zutretende Luftsauerstoff das Eisen in gelben Oxydhydratflocken zur Abscheidung bringt. Die Benutzung des Apparates ergiebt sich im Uebrigen von selbst.

Metallabscheidung. — A. W. Speransky und E. G. Goldberg haben die Versuche Kahlenbergs bestätigt, dass das Silber aus einer Silbernitrat-Pyridin-Lösung nach dem Faraday'schen Gesetz quantitativ ausfällt (Elektrolyse der Lösungen von Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln[1]), wenn man Stromstärken wählt,

1) Journ. russ.-phys. chem. Ges. **32**. 797—804; Centralblatt **1901**. I, 659.

wie sie im Knallgasvoltameter ca. 1 ccm Knallgas pro Minute abscheiden. Es wird etwa 0,25 % Ag mehr abgeschieden als aus wässriger Lösung, da das Pyridin reduzirend auf das Nitrat einwirkt. Als Anode diente reines Silber. Benutzt man eine Kupfer-Silberlegierung, so erhält man an der Kathode reines Silber, da das Kupfernitrat fast unlöslich ist. Auch Blei und Silber lässt sich auf gleiche Weise trennen, weil Bleinitrat in Pyridin nicht leitet. Diphenylamin ertheilt dem Pyridin eine molekulare Siedepunktserhöhung von 28,14°, Silbernitrat hat in 3,13- bis 13,66-prozentiger Lösung das Molekulargewicht 208 (Werner fand 169,55), es ist also etwas associirt; ob das Molekulargewicht mit wachsender Verdünnung sinkt, ist nicht angegeben. Nach Werner würde die Dissociation Null sein. Da aber beim Kochen die Lösung braun wird, so ist auf die Bestimmung des Siedepunktes nicht allzuviel Gewicht zu legen.

Ueber die Geschwindigkeit der elektrischen Abscheidung von Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure machte J. Siegrist[1] ausgedehnte Versuche. Bei genügend grossen $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen muss die Abscheidungsgeschwindigkeit des Kupfers konstant sein, d. h. die Abscheidung gehorcht dem Faraday'schen Gesetz. Ist dx die in der Zeit dt abgeschiedene Menge, so ist

$$\frac{dx}{dt} = k = k(a - x)^0.$$

Die Abscheidung ist also von der Konzentration unabhängig und nur von der Strommenge pro Zeiteinheit abhängig. Sind dagegen die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen in geringer Konzentration vorhanden, so werden die Entladungsprozente Kupfer immer kleiner und werden schliesslich der Konzentration proportional. Dann gehorcht die Kupferreduktion der kinetischen Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

wo a die Anfangskonzentration ist. In den mittleren Konzentrationen liegt der Werth des Exponenten von $(a - x)$ zwischen 0 und 1, gelangt also auch zu dem Werth, den Goldschmidt bei der Reduktion beobachtet hat $\frac{dx}{dt} = k(a - x)^{\frac{2}{3}}$, ohne dass nach Ansicht des Verf. diesem Werth eine besondere physikalische Bedeutung zukäme. Von einer gewissen Konzentration ab abwärts soll die Reaktion ziemlich proportional der ersten Potenz von $a - x$ bleiben. Mit zunehmender

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 26. 273—321.

Temperatur und zunehmender Stärke der Bewegung des Elektrolyten steigt natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit. Aus seinen Versuchsergebnissen erklärt Verf. die Kupferabscheidung aus verdünnten Lösungen für eine monomolekulare Reaktion.

Die von Goldschmidt beobachtete Thatsache, dass Reduktionserscheinungen — die Abscheidung von Kupfer ist ja nichts anderes als eine Reduktion — bisweilen der $^2/_3$ Potenz der Konzentration proportional sein müssen, entbehrt wohl nicht so sehr der physikalischen Bedeutung, wie Verf. annimmt. Es muss für jede Stromdichte eine Konzentration und für jede Konzentration eine Stromdichte geben, dass der an der Elektrode verbrauchte (in diesem Fall reduzirte) Elektrolyt durch Diffusion grade ersetzt wird, ohne dass sich die Natur der Reaktion ändert. Lassen wir z. B. Strom auf ein stark schwefelsaures Kupfersulfat wirken, so bekommen wir im ersten Augenblick nur Kupfer, dann aber, in dem Maasse wie der Elektrolyt in der Nähe der Kathode an Kupfer verarmt, immer mehr Wasserstoff neben dem Kupfer. Wenn das abgeschiedene Kupfer in jedem Augenblick durch Diffusion aus dem Elektrolyten her grade wieder ersetzt werden kann, so tritt von dem Punkte ab ein stationärer Zustand ein, der durch Diffusion, also eine der Fläche proportionale Erscheinung aufrecht erhalten wird. Da muss also die $^2/_3$ Potenz der Konzentration in die Gleichung eingehen.

B. Neumann hat die Bedingungen ausgearbeitet, unter denen man auf elektrolytischem Wege Chrom darstellen kann.[1] Schon Bunsen hatte festgestellt, dass es ganz von der Stromdichte abhängt, ob man an der Kathode aus Chromsalzlösungen Chrom, Wasserstoff oder Oxydationsprodukte des Chroms erhält. Die später aufgetauchten Patente arbeiten meistentheils unter Bedingungen, die kein Chrom ergeben. Verf. elektrolysirte (gemeinsam mit G. Glaser) Chromchloridlösungen von 100 g Chrom im Liter mit Kohlekathoden; Chrom haftet aber auch auf Platin, Messing, Blei etc.; als Anode diente je nach der Anodenlösung Blei, Platin oder Kohle. Die Kathodenlösung muss scharf gerührt werden, weil sie sonst in der Nähe der Kathode an Chromsalz verarmt und dann nur Oxyduloxyd liefert. Bei Zimmertemperatur sind die günstigsten Konzentrationen und Stromdichten aus umstehenden Tabellen zu ersehen.

Durch Aenderung der Anodenlösung kann man bis 89,5 % Stromausbeute kommen, doch sind die Bedingungen nicht angegeben.

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 656—661.

Für Chromsulfatlösungen sind die besten Bedingungen 65—85 g Cr im Liter und 13—20 Amp./qdm Stromdichte; die Ausbeute erreicht 84,6 %. Bei beiden Lösungen soll man die Temperatur nicht über 50° steigern, weil sonst das Chrom als schwarzes Pulver ausfällt; auf die Ausbeute hat die Temperaturerhöhung nur geringen (günstigen) Einfluss. Acetatlösungen gaben schlechte Niederschläge. Das Chrom

Stromdichte pro Quadrat-decimeter	Abgeschiedenes Produkt	Strom-ausbeute in %
0,9 Amp.	Oxyduloxyd	
1,8 „	Anfangs Metall, dann Oxyduloxyd	
3,6 „	Metall vermischt mit Oxyduloxyd	
4,5 „	Dünne Metallschicht, auf der sich später Oxyduloxyd absetzt	5,4
7,2 „	Metall mit geringen Mengen Oxyduloxyd	23,4
9,1 „	Reines Metall	38,4
13,7 „	Reines Metall mit Ansatz von Krystallen	38,0
18,2 „	Reines Metall, grösstentheils krystallinisch	38,6

Konzentration in Gramm Cr im Liter	Abgeschiedenes Produkt	Strom-ausbeute in %
210	Metallpulver mit Chromchlorür vermischt	
184	Ebenso	
158	Reines Metall	56,6
135	„	49,0
105	„	38,4
79	Anfangs Metall, dann Oxyduloxyd	
53	Oxyduloxyd und Wasserstoff	
26	Spur Oxyduloxyd, starke Wasserstoff-entwicklung	

blättert, wie das Nickel und Eisen, leicht ab, so dass man nicht beliebig dicke Ueberzüge herstellen kann. Auch traubige Gebilde bekommt man, wenn man die Kathode stark rotiren lässt. Das Metall ist stahlgrau, hart und sehr rein; es fanden sich nur 0,1—0,2 % Eisen. Frisch aus dem Bade genommen ist es aktiv, wird bei längerem Liegen an der Luft passiv, verhält sich im übrigen wie Goldschmidt'sches Chrom. Es steht, wenn aktiv, in der Spannungsreihe zwischen Zink und Cadmium. Die absoluten Werthe, gemessen gegen die Normalquecksilberelektrode, sind in Chromsalzen:

Sulfat + 0,258, Chlorid + 0,241, Acetat + 0,239.

Das Nitrat lässt sich nicht messen, da das Metall in der Lösung sofort einen mehr oder weniger passiven Zustand annimmt. Es ergiebt sich also die Spannungsreihe:

	Sulfat	Chlorid	Acetat
Zink	+ 0,524	0,503	0,522
Chrom	+ 0,258	0,241	0,239
Cadmium	+ 0,162	0,174	—

Die Zersetzungspunkte hat Verf. ebenfalls bestimmt. Man kann hierzu normale Lösungen deshalb nicht verwenden, weil aus diesen Chrommetall nicht zu erhalten ist. Die Sulfatlösung war fünffach normal, der Zersetzungspunkt liegt bei 1,898 Volt, die Chloridlösung war achtfach normal, der betreffende Punkt ist 1,685 Volt. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass für praktische Zwecke mindestens die doppelte Spannung am Bade gebraucht wird.

In der Diskussion zu diesem Vortrag von Neumann bemerkt Goldschmidt, dass er früher ebenfalls Versuche gemacht habe, und ähnliche, wenn auch nicht so gute Resultate bekommen habe. Zur technischen Darstellung ist die Methode aber wegen des grossen Energieverlustes (die Spannung ist hoch) nicht rentabel.

Ostwald theilt mit, dass man eine Mischung von Chromsäure und Salzsäure herstellen kann, in welcher die aktivirende Wirkung der Salzsäure durch die Chromsäure, die passivirend wirkt, grade aufgehoben wird. Goldschmidt meint, dass der Edelgrad des passiven Chroms das Metall sehr gut zu Metallüberzügen auf Eisen geeignet machen dürfte, statt der Vernickelungen, Ostwald weist aber darauf hin, dass Chrom durch Berührung mit Eisen leicht aktiv wird.

J. Ferée[1] hat durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumchromchlorid mit 8 Volt und 0,15 Amp./qcm silberweisse festhaftende Chromüberzüge erhalten, mit einer Stromausbeute von 45 %. Auf Kupfer haftet das Chrom in glatter Schicht, wenn man es mit elektrolytisch gewonnenem Chromamalgam überzieht, und im Wasserstoffstrom erwärmt.

Um reines Eisen herzustellen, elektrolysirt E. Merck[2] eine heisse Lösung von Eisenchlorür unter Bewegung des Elektrolyten oder der Kathode. Man erwärmt eine Lösung von 100 kg Eisenchlorür

1) Bull. Soc. chim. 25. 617—618.
2) D. R. P. Nr. 126839 (1900).

in 100 kg Wasser auf ungefähr 70°, bewegt den Elektrolyten oder die Kathode (Anode ist Eisen) und leitet einen Strom von 3 bis 4 Amp. pro 1 qdm Kathodenfläche ein. Sowie der Niederschlag die gewünschte Dicke erreicht hat, wird die Kathode rasch aus dem Bade entfernt und nach dem Ablösen des Eisens dieses gewaschen und getrocknet. Man soll so Platten von unbegrenzter Dicke (?) herstellen können.

Ueber eine Untersuchung von Goecke über Mitausscheidung von Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor bei der Abscheidung von Metallen siehe das Kapitel Elektroanalyse.

Die Existenz eines Ammoniumamalgams ist durch die Versuche von Le Blanc und von Coehn zweifellos nachgewiesen. O. Ruff stellt sich in einer Untersuchung: Ueber die Existenz des Ammoniums[1] die Frage, ob das Metall NH_4 frei zu existiren vermag. Wenn diese Frage auch nicht sicher beantwortet wurde, so scheint doch aus den Versuchen hervorzugehen, dass bei den heute erreichbaren Bedingungen der Temperatur und des Druckes das Metall NH_4 nicht existenzfähig ist.

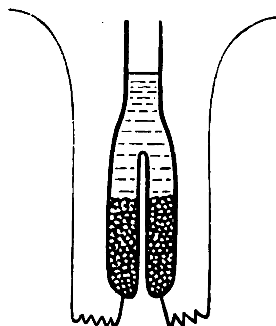


Fig. 58.

Das Gefäss der Fig. 58 wurde zur Hälfte mit Jodkaliumkrystallen gefüllt, die andere Hälfte mit flüssigem Ammoniak, alles mit Hülfe flüssiger Luft auf — 70° erkaltet. Im unteren Theil der Schenkel bildet sich eine ammoniakalische gesättigte Jodkaliumlösung. Elektrolysirt man mit 100 Volt und 0,4 bis 0,7 Amp., so scheiden sich an der Kathode kupferfarbene metallisch aussehende, sehr dünnflüssige Tropfen ab. Da sie leicht sind, kann man durch Klopfen erreichen, dass sie nach oben steigen. Kommen sie aus der gesättigten KJ-Lösung in die verdünnte, so lösen sie sich in dem Ammoniak mit intensiv blauer Farbe auf. An der Anode scheidet sich Jod ab, und es bildet sich NH_4J. Die blaue Farbe verschwindet schnell wieder, und es entwickelt sich dort, wo sie gewesen war, Wasserstoff, wahrscheinlich weil sich das Kaliumammonium zersetzt:



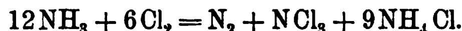
$$KNH_3 + NH_4J = KJ + 2\,NH_3 + H.$$

Vorsichtiges Verdampfen des NH_3 liess KNH_3 in Substanz zurück. Derselbe Versuch wurde nun mit Jodammonium als gelöstes gemacht. An der Anode erschien eine dicke Kruste Jod, an der Kathode fast reiner Wasserstoff (97 % H_2), selbst noch bei — 95°, keine Spur von

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34. 2604—2607.

Färbung oder Abscheidung. Es ist also das Ammonium bei gewöhnlichem Druck und — 95° noch nicht existenzfähig. Nun wurde das Gefäss zugeschmolzen und bei — 95° elektrolysirt. Der entwickelte Wasserstoff erhöhte den Druck, in einem Falle konnten 60 Atm. erreicht werden, bevor der Apparat auseinanderflog, was aus dem entwickelten Wasserstoff berechnet wurde. Auch hier trat an der Anode nur Jod, an der Kathode nur Wasserstoff auf. Dass das NH_3 zersetzend auf das Ammonium wirke, ist nicht anzunehmen, es ist also erwiesen, dass bis zu — 95° herunter und 60 Atm. das Ammonium nicht existenzfähig ist. Auch die Verwendung von Hg als Kathode liess nach der Elektrolyse kein Anzeichen von Auflösung des NH_4 in Ammoniak erkennen. Verf. glaubt nicht, dass NH_4 ein den Alkalimetallen analoges Metall ist, sondern eine Wasserstoffverbindung HNH_3, die das eine H durch Alkali ersetzen kann unter Bildung der bekannten Verbindungen KNH_3, $NaNH_3$ und $LiNH_3$, während die anderen Wasserstoffe leichter durch negative Radikale ersetzt werden. Der Ersatz der drei anderen Wasserstoffatome durch Chlor ist durch das bekannte Experiment von Hofmann gezeigt.

Ueber das Hofmann'sche Experiment haben W. A. Noyes und A. C. Lyon[1] in einer Untersuchung über: Die Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak einige Angaben veröffentlicht. Hofmann brachte Ammoniak mit Chlor und verdünnter Schwefelsäure zusammen und beobachtete die Bildung von Stickstoff und NCl_3. Verff. fanden, dass die Schwefelsäure überflüssig sei. Sie füllten eine Röhre mit Chlor, brachten Ammoniakwasser hinzu und bestimmten den frei gewordenen Stickstoff. Die normale Reaktion ist



$$12 NH_3 + 6 Cl_2 = N_2 + NCl_3 + 9 NH_4Cl.$$

Ist Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so zersetzt sich das NCl_3 unter weiterer Stickstoffbildung, Bildung von Salmiak und Ammoniumhypochlorit



$$NCl_3 + 4 NH_3 = N_2 + 3 NH_4Cl; \quad NCl_3 + 2 NH_4OH + H_2O = 3 NH_4ClO.$$

Verff. stellen eine Hypothese auf, die auf Annahme positiv und negativ geladener Stickstoff-, Wasserstoff- und Chlor-Ionen begründet ist, die sie zur Diskussion stellen.

Abscheidungen von Legirungen. — W. Pfanhauser jr. stellt in einer Arbeit: Streuung der Stromlinien in Elektrolyten[2] über die Abscheidung von Legirungen eine Hypothese auf, aus der

1) Journ. of Amer. Chem. Soc. **23**. 460—463.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 895—897.

er schliesst, dass man die für die Elektroplattirung störende Thatsache, dass an erhabenen Stellen sich mehr Metall niederschlägt als an tieferen Stellen, durch geeignete Wahl des Elektrolyten vermeiden kann. Ebenso könne man durch geeignete Wahl des Elektrolyten erreichen, dass Messingniederschläge an erhabenen und tiefliegenden Stellen in gleicher Zusammensetzung sich ausscheiden. Besonders gute Messingüberzüge erhalte man aus cyankalischen Lösungen, die saures Sulfit enthalten. Nach Ansicht des Ref. ist weder die Hypothese noch ihre formale Ableitung überzeugend.

Dass an Quecksilberkathoden sich solche Metalle, welche mit dem Quecksilber Legirungen bilden, leichter abscheiden, als an anderen, mit denen sie keine Legirungen bilden, ist eine bekannte Thatsache. Dass diese Erscheinung nicht an flüssige Metallelektroden, wie Quecksilber bei der wässrigen Elektrolyse oder Blei bei der feuerflüssigen Elektrolyse der Alkalisalze gebunden ist, lässt sich voraussehen, es fragte sich aber, ob die Herabsetzung der Abscheidungsspannung an festen Elektroden messbar ist, da die Legirungsbildung wegen der schlechten Durchdringungsfähigkeit der Metalle durcheinander nur eine äusserst schwache sein kann. Der Nachweis, dass eine Legirungsbildung auch an festen Metallen stattfindet und die wissenschaftliche Behandlung dieses Gegenstandes (nebst Beobachtungen über die Ueberspannung, siehe S. 289) ist Gegenstand einer interessanten Arbeit von A. Coehn und K. Dannenberg: Ueber kathodische Polarisation und Bildung von Legirungen.[1] Coehn ist es gelungen, die Herabsetzungen der Abscheidungsspannung durch Bildung von Legirungen auch an festen Elektroden nachzuweisen. Von drei Reagenzgläsern, durch Kapillare zu einer ⊢⊣-Form verbunden, enthält das mittlere das Kathodenmetall in Form einer Spitze, das eine seitliche die Platinanode (Blech), das andere eine Wasserstoff- oder Sauerstoff-Elektrode. Zwischen den beiden ersteren Elektroden wurde ein Strom von von Messung zu Messung steigender Spannung angelegt, eine Minute abgewartet, das Galvanometer des Stromes abgelesen und die E. M. K. zwischen Spitze und Wasserstoffelektrode gemessen. Die Resultate sind an folgenden Kurven zu ersehen (Fig. 59 bis 64), deren Abscissen Volt, deren Ordinaten Ampere bedeuten. Die Knickpunkte zeigen die Abscheidungsspannungen. Das Kathodenmaterial ist den Kurven beigeschrieben.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 609—629; vgl. auch Coehn, Verhandlungen der Naturforscher und Aerzte, Hamburger Versammlung.

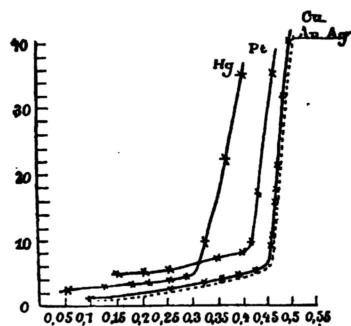


Fig. 59.
Zink in Zinkatlösung.

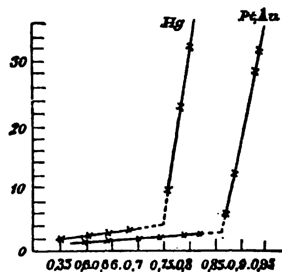


Fig. 60.
Cadmium in der Lösung
eines komplexen Cadmiumsalzes.

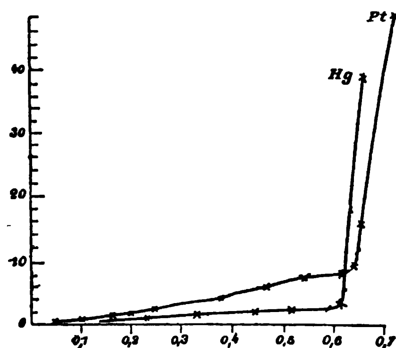


Fig. 61.
Eisen aus Eisenammoniumoxalat-Lösung.

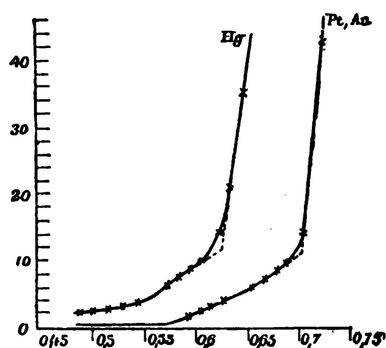


Fig. 62.
Kupfer aus $^1/_1\ CuSO_4 + 0{,}95$ n. H_2SO_4.

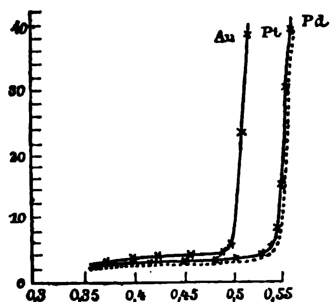


Fig. 63.
Silber aus Kaliumsilbercyanid.

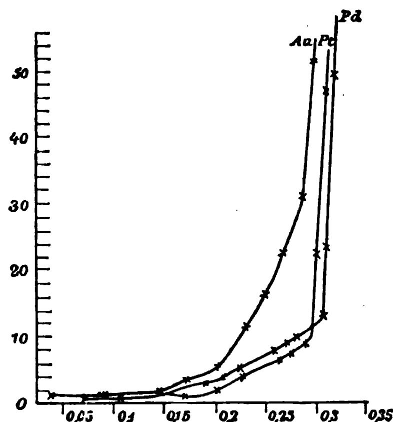


Fig. 64.
Quecksilber in 0,01 n. $Hg(NO_3)_2 +$
$+ 1{,}12$ mm HNO_3.

Zink bildet also wahrscheinlich mit Platin eine Legirung. Dieser Vorgang hat eine freie Energieänderung von etwa 0,02 Volt; die Platin-Zinklegierung ist aus der Elektroanalyse bekannt; die Platinschalen werden bekanntlich durch Zinkniederschlag angegriffen. Die Quecksilber-Zinklegierung hat nach diesen Versuchen eine freie Bildungsenergie von 0,15 Volt. Cadmium legirt sich nicht mit Platin, leicht aber mit Quecksilber. Freie Legirungsenergie 0,12 Volt. Eisen hat eine sehr wenig verschiedene Ausscheidungsspannung auf Platin und Quecksilber, es legirt sich ja auch sehr schwer mit Quecksilber. Erniedrigung etwa 0,02 Volt. — Kupfer. Die Abscheidungsspannungen sind:

	an Platin und Gold	an Hg	Differenz
von $Cu^{\cdot}$	0,59	0,55	0,04
„ $Cu^{\cdot\cdot}$	0,71	0,63	0,08.

Da die Konzentrationsverhältnisse in den beiden Lösungen nicht bekannt sind, ist auf die Differenz der Legirungsenergie zwischen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$ nichts zu geben. Silber legirt sich nicht mit Pt und Pd, wohl aber mit Gold. Die Abscheidungsspannung ist an Gold 0,04 Volt kleiner als an jenen. Quecksilber hat wieder zwei Abscheidungsspannungen, für $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot}$—$Hg^{\cdot}$.

Nach Neumann sollte der Zersetzungspunkt des Quecksilbers aus Merkurisalz bei 0,39 Volt liegen. Verf. fand ihn am Platin schon erniedrigt, bei 0,31, noch niedriger am Palladium, und am Gold stark erniedrigt; was aus der leichten Amalgamationsfähigkeit des Goldes vorauszusagen war. Dass die Neigung zur Amalgambildung mit der Erniedrigung der Abscheidungsspannung infolge Anwendung von Quecksilberkathoden parallel geht, zeigt folgende Zusammenstellung, die die Erniedrigung in Volt angiebt:

Zn	Cd	Ag	Cu	Fe
0,15	0,12	0,09	0,08	0,02 Volt.

Verff. besprechen nun zunächst die Abscheidungsspannung des Wasserstoffes an verschiedenen Metallen und kommen dann auf die Bildung der Alkaliamalgame. Wie Glaser gefunden hat, giebt KOH einen zweiten kathodischen Zersetzungspunkt, der der Entladung von K-Ionen zugeschrieben wurde. Da Kalium leicht Amalgam bildet, war anzunehmen, dass der Zersetzungspunkt des K-Ions durch Anwendung einer Quecksilberkathode erheblich erniedrigt werde. Das ist nun nicht der Fall, denn der Verf. fand an den verschiedensten Elektroden Werthe zwischen 0,22 und 0,24 Volt, Glaser fand an Platin 0,24 Volt. Verf. schliesst daraus, dass hier nicht ein K-Ion,

sondern ein Kaliumwasserstoffion ausgeschieden wird. Genaue Beobachtungen der Quecksilberkathode zeigten von 0,24 Volt ab eine Gasentwicklung, die bei 0,44 Volt, wo nach Verff.' Versuchen (S. 290) am Hg Wasserstoff entladen wird, stürmisch wird. Verff. glauben, dass die Kaliumwasserstoff-Legirung bei 0,24 Volt abgeschieden wird, dann aber sofort unter Wasserstoffentwicklung zerfällt. Dieser Zerfall zeigt, dass der Kaliumwasserstoff sich mit Hg nicht zu legiren vermag, so dass auch keine Entladungserniedrigung an Hg gegenüber der an Pt stattfindet. — Zur Bestimmung der Konstitution dieser Kaliumwasserstoff-Verbindung schlägt Coehn einen von Nernst angegebenen Weg ein; die Konzentration der K_xH_y-Ionen variirt nach der Dissociationsformel:

$$\frac{\text{Konzentr. der } K_xH_y\text{-Ionen}}{\text{Konzentr. des } H^{\cdot} \times \text{Konzentr. des } K^{\cdot}} = \text{konst.}$$

mit der Konzentration der H- und K-Ionen; mit der Konzentration der K_xH_y-Ionen variirt aber auch die Abscheidungsspannung dieser Ionen gemäss der Nernst'schen Formel. Durch Vereinigung dieser mit obiger Massenwirkungsformel findet man nun eine Gleichung, woraus sich die Abscheidungsspannung in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Wasserstoff-, resp. Kalium-Ionenkonzentration berechnen lässt. Setzt man nun in die Gleichung für x und y nacheinander beliebige Zahlen (1, 2, 3 und 4) ein, so ergiebt die Uebereinstimmung zwischen der beobachteten und der berechneten Abscheidungsspannung bei verschiedenen $H^{\cdot}$-, resp. $K^{\cdot}$-Ionenkonzentration einen Anhalt für die Konstitution des Kaliumwasserstoffions.

Konzentration von		Abscheidungsspannung gegen Sauerstoff				
		beob.	berechnet für			
$K^{\cdot}$	$H^{\cdot}$		KH_2	KH	K_2H	K_2H_3
0,01	10^{-11}	1,352	1,3575	1,406	1,4544	1,377
0,1	10^{-11}	1,334	1,3382	1,377	1,4148	1,3538
1	10^{-11}	1,316	1,3189	1,348	1,3761	1,3306
1	10^{-12}	1,356	1,3576	1,377	1,3954	1,3654
1	10^{-13}	1,40	1,3963	1,406	1,4157	1,4002
2	10^{-14}	1,435	1,435	1,435	1,435	1,435

Der Werth für $K^{\cdot} = 2$ ist für die vier berechneten Reihen als Ausgangswerth benutzt, die Zahlen geben an, welche Aenderung der für $K^{\cdot} = 2$ und $H^{\cdot} = 10^{-14}$ beobachtete Werth 1,435 Volt der Theorie nach erleiden müsste bei Veränderung der $H^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Konzentrationen, wenn die darüber stehende Formel des entladenen Kations richtig

wäre. Die Uebereinstimmung der Beobachtung mit der für KH_2 berechneten Aenderung macht wahrscheinlich, dass KH_2 das betreffende Ion ist.

Aehnlich wie beim K dürfte es auch beim Na sein, so dass der von Glaser beobachtete Entladungswerth einem Natriumwasserstoffion entspricht. Auch Ammoniaklösungen wahren in dieser Beziehung ihre Analogie mit den Alkalisalzlösungen vollkommen. NH_4Cl gab bei 0,16 Volt einen Knick mit schwacher Wasserstoffentwicklung, bei 0,44 Volt erst stürmische Wasserstoffentwicklung. Das bei 0,16 abgeschiedene Ammoniumwasserstoffion zerfällt sofort in amalgambildendes NH_4 und H_2.

F. W. Küster hat die von Toepfer gemachten merkwürdigen Beobachtungen bei der gleichzeitigen Abscheidung von Eisen und Nickel aus den gemischten Lösungen ihrer Sulfate weiter verfolgt.[1] Toepfer hatte gefunden,[2] dass um so mehr des unedleren Metalles verhältnissmässig abgeschieden wird, je niedriger die Spannung, so dass man durch Extrapolation zu dem unmöglichen Resultat gelangt, dass dicht oberhalb der Abscheidungsspannung des edleren Metalles und unterhalb der des unedleren nur letzteres abgeschieden wird. Wir wiesen darauf hin, dass eine Extrapolation nicht angängig sei, sondern die Kurven umkehren müssten.[3] Küster und Steinwehr prüften die Abscheidungsspannungen nach[4] und stellten eine Theorie für die Erscheinung in dem Stromdichtengebiet auf, in dem Toepfer seine Messungen gemacht hatte. Küster hat jetzt die Toepfer'schen Versuche in das Gebiet kleiner Stromdichten, wo Toepfer extrapolirt hatte, weiter verfolgt. Zunächst wurden noch einige Metallabscheidungsspannungen nach der im vorigen Jahrbuch beschriebenen Methode[4] gemessen.

Schwefelsäuregehalt normal:	0	0,01	0,1
1,0 Zinksulfat	1,110	1,125	1,132
0,1 „	1,14	1,20	1,18
0,01 „	1,18	1,28	1,29
0,1 Ferrosulfat, Blechkathode	0,925	0,96	—
0,1 „ Drahtkathode	0,950	1,024	—
0,1 Nickelsulfat, Blechkathode	—	0,792	—
0,1 „ Drahtkathode	—	0,925	—
0,1 $NiSO_4 + 0,1 FeSO_4$ Blechkathode	—	0,796	—
0,1 „ „ Drahtkathode	—	0,928	—

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 688—692.
2) Jahrb. 6. 190. 3) Ib. 6. 192. 4) Ib. 7. 237.

Anwesenheit von Wasserstoffionen ist also von Einfluss auf die Abscheidungsspannung. Es sei noch darauf hingewiesen, dass dies die Spannungen sind, wo wirklich Metall an der Kathode erscheint. Jedenfalls ist aber Nickel edler als Eisen, dieses edler als Zink. Zusatz von Eisen übt auf die Abscheidungsspannung des Nickels keinen Einfluss aus. Nun wurden Elektrolysen vorgenommen aus Lösungen, die gleiche Mengen Eisen und Nickel enthielten. Dicht oberhalb der Abscheidungsspannung des Nickels fällt reines Nickel aus; aber bevor man auf die Abscheidungsspannung des Eisens kommt, beginnt auch dieses sich abzuscheiden, und zwar resultirt eine Legirung zwischen 74,5 und 77,6 % Eisen, also wahrscheinlich Fe_3Ni, ob man mit 5 oder 16 Volt elektrolysirte. Nun wurden Lösungen verschiedenen Prozentgehaltes an Eisen und Nickel hergestellt, und zwar 10, 20, 40, 60, 80 und 90 % Eisen enthaltend. Ausserdem wurde eine für Eisen und Nickel 0,2 normale (von 50 % Eisen und Nickel) und für Schwefelsäure 0,01 norm. Lösung untersucht. Die angewendeten Stromdichten schwanken zwischen 0,00085 und 0,0067 Amp./qcm, schliessen noch die untere Grenze der Toepfer'schen Messungen ein und gehen herunter bis fast an den Zersetzungspunkt des Nickels. Die Spannungen (es wurden nur Gesammtbadspannungen gemessen) lagen zwischen 4,75 und 16 Volt. Bei vom Zersetzungspunkt des Fe an steigender Spannung zeigt sich zunächst, dass Eisen sich in bedeutend geringerer Menge abscheidet als Nickel. Der Prozentgehalt an Eisen nimmt dann plötzlich zu bis zu einem stark abgeflachten Maximum, um dann wieder ein wenig zu fallen. Hier schliessen die Messungen Toepffers an, der mit steigender Stromdichte ein fortlaufendes Fallen im Prozentgehalte an Eisen beobachtet hat. Die Beschaffenheit der Niederschläge war bei den niedrigen Spannungen eine ganz andere als nach dem plötzlichen Anstieg des Eisengehaltes in den Legirungen, im ersten Falle waren die Platinbleche mit einem mattgrauen Ueberzuge und feinen schwarzen Punkten bedeckt, bei Spannungen über 7 Volt (0,014 Amp./qcm Stromdichte) sind die Niederschläge blank, und zwar um so glänzender, je mehr das Gewichtsverhältniss des Eisens zum Nickel im Niederschlage sich dem Werthe 3 : 1 nähert, also dem Werth 75 % Eisen. Dieses Verhältniss wird am nächsten erreicht, wenn die Lösung 50 % Eisen enthält. Bei dieser Lösung ändert sich auch das Verhältniss des Eisens zum Nickel über den ganzen Bereich der Spannungsvariation am allerwenigsten. Es liegen die gefundenen Prozentgehalte Eisen, wie oben erwähnt, in der Nähe der Formel Fe_3Ni. — Verf. meint, dass man zur Erklärung dieser Erscheinungen annehmen kann, dass der Ab-

scheidung der edleren Metalle ein grösserer chemischer Widerstand entgegensteht, als derjenigen der unedleren Metalle.

Ausser dem Ammoniumamalgam[1] sind die Amalgame einer Reihe von Alkylammoniumverbindungen dargestellt worden, worüber Crotogino[2] berichtet. Monomethylammonium liefert ein Amalgam, welches in Methylamin und Wasserstoff zerfällt. Das Amalgam des Dimethylammoniums liefert dagegen Monomethylamin und Methyl:



$$2\,NH_2(CH_3)_2 = 2\,NH_2CH_3 + (CH_3)_2.$$

Tri- und Tetramethylammonium geben keine Amalgame. Die Elektrolyse des Aethylammoniums liefert ein Amalgam, das beim Zerfall Aethylamin und Wasserstoff giebt, Diäthylamin liefert kein Amalgam. Ausserdem wurde das Aethylendiammonium- und das Hydrazinamalgam dargestellt. Es scheinen also nur einfache Amine Amalgam zu liefern, komplizirtere dagegen nicht.

Elektrolyse; Vorgänge auf der Anode.

Eine, wenn auch nicht alle, so doch die meisten elektrolytischen Vorgänge an Eisenelektroden (passiver und aktiver Zustand des Eisens) erklärende Hypothese hat F. Krüger auf Grund einer Experimentalarbeit von A. Finkelstein[3] aufgestellt, und ist dieselbe mit den dazugehörigen Versuchen von letzterem in einer Veröffentlichung: Ueber passives Eisen beschrieben worden. Ob passives Eisen von einer Schicht Oxyd bedeckt ist, lässt sich durch eine von Nernst angegebene Methode[4] entscheiden. Ist das der Fall, so ist die Eisenelektrode mit einem grossen Widerstande, dem ein Kondensator von kleiner Kapacität nebengeschaltet ist, zu vergleichen; der Kondensator wird durch die undichten, also Polarisation aufnehmenden Stellen der oxydbedeckten Elektrode dargestellt. Eine solche Elektrode muss sich also mit einer ähnlichen Anordnung, (grosser Widerstand mit kleiner, parallel geschalteter Kapacität) in der Wheatestoneschen Brücke kompensiren lassen, d. h. ein gutes Tonminimum geben. Verhält sich die Elektrode wie eine solche aus Platin oder anderem Edelmetall, so ist sie einem Kondensator mit grosser Kapacität ohne nebengeschalteten Widerstand vergleichbar, also auch mit solchem Kondensator zu kompensiren. Finden an der Elektrode aber nicht umkehrbare Vorgänge statt, so ist die Elektrode in der Wheatestone-

1) Jahrb. 7. 235.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 648—649.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. 39. 91—110.
4) Jahrb. 4. 78.

schen Brücke überhaupt nicht zu kompensiren. Messungen am passiven Eisen ergeben eine reine Capacität von 55—65 Mikrofarad pro Quadratcentimeter, die Capacität liegt also in der Nähe derjenigen des Platins. Als Anode ist das Eisen, solange es passiv bleibt, eine in Bezug auf Sauerstoff umkehrbare, also Sauerstoff lösende Elektrode; Eisenzusatz zum Elektrolyten (Salpetersäure von 1,35 bis 1,4 spez. Gew.) hat auf die Kapacität keinen Einfluss, was nicht sein könnte, wenn die Elektrode in Bezug auf Eisenionen reversibel wäre. Eisen, das mit Fe_3O_4 bedeckt ist, ist an sich nicht passiv, ebensowenig wie angelaufenes Eisen.

Elektromotorische Messungen ergaben zunächst der Erwartung entgegen das Resultat, dass Eisen gegen eine an Eisenionen

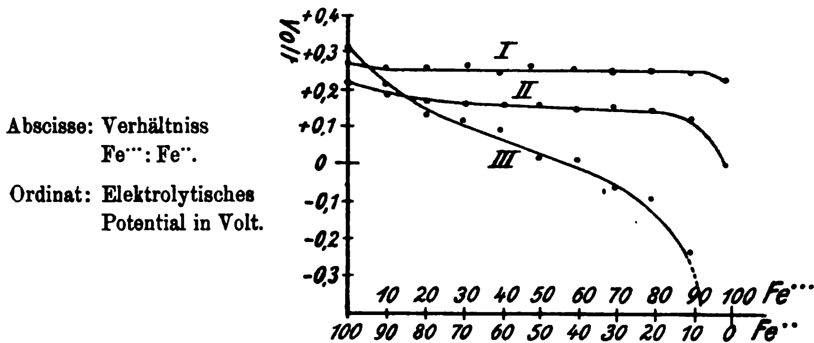
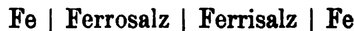


Fig. 65.

sehr arme, normale KCN-Lösung das Potential —0,2 Volt (H = 0), gegen eine Ferrosulfatlösung aber ein viel positiveres Potential, nämlich + 0,26 Volt hat. Eisen, welches mit KCN in Berührung war, hat gegen $K_3Fe(CN)_6$ —0,38, gegen $K_4Fe(CN)_6$ —0,57 Volt, während es in aktivem Zustande gegen beide etwa + 0,1 Volt hat. Es wird also durch KCN passiv gemacht, doch ist die Passivität schwach und hält sich gegen Salpetersäure nicht. Passivirtes Eisen hält sich übrigens gegen Eisenlösungen überhaupt nicht, es sei denn, dass Oxydationsmittel zugegen sind. Das Oxydationsmittel Ferrisalz wirkt passivirend, wie schon daraus hervorgeht, dass in der Kette


Fe | Ferrosalz | Ferrisalz | Fe

der Strom von links nach rechts fliesst, unter Umständen auch entgegen der Konzentrationskette. Da man durch Mischung von Ferro- mit Ferrisalz Lösungen von verschiedener Oxydationskraft darstellen kann, so ist es interessant, das Potential des Eisens gegen solche Mischungen zu verfolgen. Fig. 65 zeigt die Ergebnisse solcher

Messungen, bei denen die Gesammtkonzentration des Eisens 0,01 norm. bei Kurve 1 und 2 und 0,1 norm. bei Kurve 3 war, unter gleichzeitiger Anwesenheit von 0,02 normaler Salzsäure. Die gemischten Eisensalze waren $FeCl_2$ und $FeCl_3$. Kurve 1 gilt für weiches Eisen, 2 und 3 für hartes Eisen. Letzteres lässt sich also leichter durch $Fe^{\cdots}$-Ionen passiviren als ersteres, und zwar um so mehr, je konzentrirter die Eisenlösung. Es existirt also nur ein gradueller Unterschied zwischen aktivem und passivem Eisen. Die Passivirung durch $Fe^{\cdots}$-Salz bleibt aber gegen diejenige durch Salpetersäure zurück. Es scheint, als ob die Elektrode die an ihr grenzende Ferrisalzlösung reduzirt und dabei edler wird.

Ist passives Eisen wirklich eine echte metallische Modifikation, so müsste sich aus Ferrisalzlösungen Metall ausscheiden lassen. Das ist nun allerdings nicht der Fall, denn Ferrisalzlösungen geben Ferrosalz an der Kathode. Um den Mechanismus dieser Umladung kennen zu lernen, wurden Zersetzungsspannungen gemessen. Es ergaben sich Knickpunkte in der Kurve „Strom-Spannung“, wenn Eisen Kathode war (die Lösungen waren $^1/_{10}$ norm. sauer)

in einer Lösung von	bei Volt
$^1/_{10}$ norm. $FeCl_3$	— 0,82
$^1/_{100}$ „ „	— 0,79[1]
$^1/_{1000}$ „ „	— 0,75
$^1/_{10}$ „ $K_3Fe(CN)_6$	— 0,72
$^1/_{100}$ „ „	— 0,69.

Anodische Polarisation in $FeCl_2$-Lösung gab keine Knickpunkte, so dass der Vorgang an der Kathode ganz anders sein muss als an der Anode. An ersterer sind pro Zehnerpotenz Eisenkonzentration die Knickpunkte um 0,03 Volt verschieden. Daraus folgt, dass dort zweiwerthiges Eisen am Vorgang betheiligt ist. Verf. denkt sich den Vorgang so, dass sich Eisen in einer edlen, passiven Form abscheidet, diese ausserordentlich schnell in die aktive Modifikation übergeht, die sich in der Ferrilösung unter Reduktion auflöst. Polarisirt man Eisen anodisch in Salzsäure, so wächst der Strom kontinuirlich mit wachsender Spannung, polarisirt man aber in Schwefelsäure, so wächst zunächst der Strom, Eisen löst sich auf, bei — 0,56 Volt aber findet ein plötzlicher Absturz der Stromstärke auf die Grössenordnung eines Reststroms statt; erst bei dem Potential der Sauerstoffentwicklung findet wieder Anstieg statt. D. h. von — 0,56 bis etwa — 1,6 Volt

1) Im Original steht — 0,97, wohl ein Druckfehler.

verhält sich Eisen wie ein edles Metall, der Absturz bei — 0,56 ist der Punkt, bei welchem das Eisen in die passive Modifikation übergeht; die Fig. 66 bezieht sich auf 0,9 norm. Schwefelsäure, in 2 norm. H_2SO_4 liegt der Uebergangspunkt bei — 0,55, in neutraler K_2SO_4-Lösung bei — 0,56, ist also unabhängig von der Wasserstoffionen-, also auch der Sauerstoffionenkonzentration, so dass die Bildung einer Oxydhaut diesen Knickpunkt nicht verursachen kann. Wohl aber hat die Konzentration des Eisens in der Lösung Einfluss. Die Passivirung erfolgt

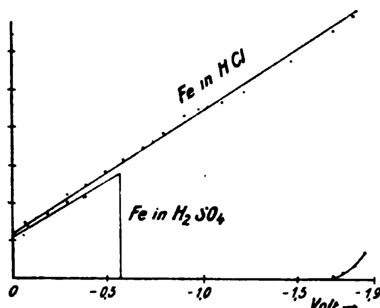


Fig. 66.

in $Fe_3(SO_4)_2$ 0,2 norm. bei — 0,586 Volt
„ „ 1 „ „ — 0,601 „ .

Ein mit Fe_3O_4 überzogenes Eisenstück verhält sich ganz genau (quantitativ) so wie reines Eisen. Passives Eisen ist also eine metallische Modifikation des Eisens.

Verf. diskutirt nun die Hypothese, nach der passives Eisen dreiwerthiges Eisen in metallischer Form ist. Wäre der Vorgang an der Elektrode ein In-Lösung-gehen und Niederschlagen des Eisens, ohne Nebenreaktionen wie Umladung von einer Oxydationsstufe in die andere, so würde die Nernst'sche Formel für die Kurve „Eisenionengehalt-Spannung" gelten. Das ist nicht der Fall. Ist das Eisen aber eine Legirung von Ferro- und Ferrimetall, so geht das Ferrometall in Lösung und schlägt Ferrimetall an der Elektrode nieder. Dieses wird sich aber zum Theil wieder von selber in Ferrometall umwandeln, bis sich das für die betr. Temperatur und Druck im Gleichgewicht stehende Verhältniss von Ferri- und Ferrometall auch in der obersten Schicht hergestellt hat. Geht diese Umwandlung sehr langsam vor sich, so ist die Eisenelektrode praktisch als eine unlösliche Elektrode anzusehen und muss der Peters'schen Formel $\varepsilon = RT \ln \frac{p_{Ferro}}{p_{Ferri}} + C$ gehorchen, d. h. die Kurve „Potential-osmotischer Druck der Ferroionen" muss für konstantes Ferri + Ferro eine logarithmische sein. Ist die Umwandlung dagegen sehr schnell, so wird diese Kurve eine zur Abscissenachse parallele Gerade darstellen. Dieser Form kommt die Kurve I (Fig. 65) sehr nahe, die für weiches Eisen gilt, in diesem ist also die Umwandlung schnell. Je härter das Eisen,

desto langsamer geht die Umwandlung, desto mehr nähert sich die Kurve der logarithmischen Form. Die empirischen Kurven (Fig. 66) liegen zwischen beiden Grenzfällen, es ist für ihre Form also die Umwandlungsgeschwindigkeit „passives Eisen→aktives Eisen" maassgebend. Die Geschwindigkeit steht in Beziehung zu derjenigen, mit der Eisen induzirten Magnetismus verliert. Verf. zeigt, dass sich eine ganze Reihe von Beobachtungen über passives und aktives Eisen mit dieser Hypothese erklären lassen, wenn auch nicht alle. Es wird verständlich, dass sich Eisen und Chrom über ihren gewöhnlichen Zustand hinaus passiviren lassen, dass Chrom sich leicht passiviren lässt, weil Chromosalze nicht beständig sind, sondern Wasser zersetzen, Eisen sich leichter passiviren lässt als Nickel und Kobalt, da von Eisen beide Oxydationsstufen in Lösung beständig sind, von Kobalt und Nickel aber nur die Metallosalze.

F. Haber hat im Vorjahre[1] die Ferratbildung an verschiedenen Eisensorten als Anoden studirt; die Versuche sind jetzt von W. Pick (Ueber die elektrochemische Bildung eisensaurer Alkalisalze[2]) und von Haber (Ueber die Ferritlösungen[3]) fortgeführt worden. Die Resultate der Pick'schen Untersuchungen sind folgende: 1. Jedes Eisen liefert bei anodischer Polarisation in konzentrirten Alkalilaugen Ferrat, Gusseisen am leichtesten, schwieriger Stahl, am schwierigsten Schmiedeeisen; 2. Schmiedeeisen oder Stahlstücke, welche zunächst kein Ferrat liefern, kann man dazu anregen, indem man sie entweder in Intervallen von einigen Sekunden abwechselnd anodisch und kathodisch polarisirt, oder lange Zeit hindurch einer schwachen anodischen Polarisation in starkem Alkali unterwirft; 3. Eisen, das zur Ferratentwicklung gedient hat, nimmt eine dunkle Farbe an, ist passiv und sehr widerstandsfähig gegen Verrostung. Die Stromausbeuten an Ferrat stellen sich in Natronlauge günstiger als in Kalilauge. Sie sind um so besser, je konzentrirter der Elektrolyt ist; 4. bei einer Stromdichte von 0,1 Amp. pro Quadratdecimeter liefert in Natronlauge: Gusseisen gegen 47 %, Stahl gegen 26 %, Schmiedeeisen gegen 14 %, in Kalilauge: Gusseisen gegen 37 %, Stahl gegen 13 %, Schmiedeeisen gegen 2 % Stromausbeute; die Stromausbeute steigt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt; 5. die Erhöhung der Temperatur begünstigt die Ferratausbeute. Galvanisch

1) Jahrb. 7. 244.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 713—724.
3) Ib. 7. 724—726.

in einer Classen'schen Platinschale gefälltes Eisen liefert bei 0° ein Minimum, bei 30° gegen 16 %, bei 70° gegen 80 bis 100 % Ferratausbeute; 6. die Ferratausbeute und die Sauerstoffausbeute ergänzen sich zu 100 %. Ferrit wird dabei nicht primär elektrochemisch gebildet. Bei allen Temperaturen zwischen 0 und 70° entsteht an der Anode nur Ferrat und Sauerstoff. Die Ferratausbeute erreicht ihren Höchstpunkt gegen 70°. Sie ist bei dieser Temperatur in den ersten Momenten der Elektrolyse von ganz geringer Sauerstoffentwicklung begleitet. Die relative Sauerstoffmenge wächst mit dem Fortgange der Elektrolyse, so dass man bei einer Versuchsdauer von 2 Minuten einige 90 %, bei einer Versuchsdauer von 20 Minuten einige 80 % der Theorie an Ferrat erhält. Die in der Hitze bereitete Ferratlösung erleidet einen langsamen Zerfall, so dass neben Ferrat sich etwas Ferrit in der Endlösung befindet. Der Umstand, dass der Zerfall bei weiterer Temperaturerhöhung sich rasch beschleunigt, macht es nicht rathsam, wesentlich über 70° bei der Elektrolyse hinauszugehen. Pick hat nunmehr die Potentiale des Ueberganges des Eisens aus einer Oxydationsstufe in die andere behandelt, worüber wir schon auf S. 212 berichtet haben.

Haber führt den chemischen Nachweis, dass die Lösungen, welche man beim Kochen von Ferrat in Natronlauge erhält, das Eisen als Sesquioxyd enthalten, also Ferritlösungen sind. Er erinnert an die Aehnlichkeit zwischen den Ferriten und Aluminaten, Salzen der Säuren $Fe(OH)_3$ und $Ae(OH)_3$. Die Ferritlösungen spalten sich schon bei geringen Verdünnungen hydrolytisch und lassen Oxyd ausfallen, die Aluminatlösung erst bei ziemlich hohen Verdünnungen, eine Verschiedenheit, die man bekanntlich zur analytischen Trennung von Aluminium und Eisen verwendet.

S. Tanatar glaubt nicht, dass das sog. Silberoxynitrat[1] eine Verbindung von Silbersuperoxyd und Silberoxynitrat, $Ag_7NO_{11} = 3Ag_2O_2 + AgNO_5$ ist. In grösseren Mengen bekommt man es leicht, wenn man bei 0° eine 25 prozentige $AgNO_3$-Lösung mit Platinanode und Diaphragma elektrolysirt. Man muss nur darauf achten, dass das Silber von der Kathode aus nicht durchwächst, da es mit dem anodischen, schwarz-krystallinischen Produkt Silberoxyd bildet. Die Gründe sind folgende: Es gelingt nicht, mit irgend einem anderen Nitrat an der Anode ein Oxynitrat zu bekommen. Elektrolyse von Fluorsilber giebt eine sehr sauerstoffreiche Verbindung $Ag_{15}F_3O_{16}$,

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28. 331—336.

und da es keine Oxyfluoride giebt, muss man die Formel $4 Ag_3O_4$ $3 AgF$ annehmen. Existirt aber ein Oxyd Ag_3O_4, so liegt nahe, auch für die anderen Anodenprodukte eine ähnliche Konstitution anzunehmen, also $2 Ag_3O_4 AgNO_3$. Das Salz entsteht aus dem frisch dargestellten Anodenniederschlag, wenn er einige Zeit gestanden hat, unter Säureabgabe, so dass das frische Salz vielleicht das Oxyd Ag_2O_3 enthält. Dann ist aber vielleicht das Oxysulfat, welches bei der Elektrolyse von Ag_2SO_4 an der Anode entsteht,[1] auch nichts anderes als $5 Ag_2O_3 2 Ag_2SO_4$. Das $4 Ag_3O_4 3 AgF$ geht durch langes Waschen in die dem Oxynitrat analoge Verbindung $2 Ag_3O_4 AgF$ über.

Elektrolytische Reinigung von Quecksilber durch anodische Polarisation beschreibt Woolsey Mac A. Johnson.[2] Die von Ostwald vorgeschlagene Methode der Reinigung von Quecksilber für wissenschaftliche Zwecke, Durchtropfen durch eine hohe Säule verdünnter Salpetersäure, beruht darauf, dass die verunreinigenden positiveren Metalle, wie Zn, Cd, Cu, Pb, wegen ihrer grösseren Lösungstension schneller aufgelöst werden als Hg. Verf. bringt das zu reinigende Quecksilber auf den Boden einer Krystallisirschale als Anode, ordnet darüber Kohlenelektroden als Kathode an und elektrolysirt mit 1 Volt. Die verunreinigenden Metalle gehen in Lösung, nicht aber Hg, von den Kohlen entweicht Wasserstoff. Verf. berechnet diese Spannung aus dem Potential des Quecksilbers — 0,75 Volt für $H = 0$, und der Caspari'schen Ueberspannung; es ist aber zu berücksichtigen, dass 0,75 Volt für eine normale Quecksilberlösung gilt, die aber in der vom Verf. benutzten Lösung (4 % KNO_3 + 17 % HNO_3) nicht vorhanden sein dürfte, so dass bei 1 Volt wohl auch viel Quecksilber in Lösung gehen wird, wenn die unedleren Metalle grösstentheils aufgelöst sind. Der Strom muss also zur rechten Zeit unterbrochen werden. Soll auch Silber entfernt werden, welches ja allerdings meistens nicht stört, so fügt Verf. KCl hinzu, um die Konzentration der Silberionen zu verringern. Das Verfahren arbeitet am günstigsten bei möglichst schwachen, doch andauernden Strömen. Die Lösung wird von Zeit zu Zeit erneuert.

Berthelot hat darauf hingewiesen, dass über das Acetylen ein Weg zur Darstellung von organischen Produkten aus anorganischen Substanzen führt,[3] doch ist die Synthese komplizirterer Körper

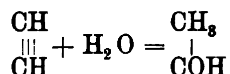
1) Jahrb. 7. 243.

2) Electric. World and Engineer **37**. 634.

3) Vgl. Kölnische Zeitung vom 30. März 1902, I. Beilage, „Zur Naturgeschichte des Erdöls“.

aus dem Acetylen in grösserem Maassstabe noch nicht durchgeführt worden.

A. Coehn und Billitzer[1] haben deshalb zunächst das Elektrochemische Verhalten des Acetylens studirt, und zwar die Zersetzungsspannungen acetylenhaltiger Lösungen und die elektrolytische Einwirkung auf dieselben untersucht. Nimmt man die anodische Zersetzungskurve von Kalilauge auf, so findet man bei 1,1 und 1,7 Volt Knickpunkte, leitet man bei dem Versuch an die Anode Acetylen, so findet man solche bei 1,1, 1,21 (auf 0,01 Volt sicher) und 1,7 Volt. Bei 1,1 entladen sich O''-Ionen, bei 1,7 OH'-Ionen, bei 1,21 findet also ein neuer Vorgang statt, und zwar Bildung von Ameisensäure. Bleibt man bei der Elektrolyse der Kalilauge mit einer Acetylen umspülten Anode zwischen 1,2 und 1,7 Volt, so muss die Stromarbeit quantitativ zur Bildung von Ameisensäure verbraucht werden. Drei Versuche ergaben bei 1,35 Volt 97,2, 98,7 und 95,9 % Ameisensäure. Oberhalb 1,7 Volt muss die Ausbeute kleiner werden, bei 2 Volt ergab sich 62,3 % Ausbeute an Ameisensäure. In saurer Lösung findet zunächst chemische Bildung von Aldehyd durch den Einfluss der H˙-Ionen



$$\begin{array}{c}CH\\ |||\\ CH\end{array} + H_2O = \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ COH\end{array}$$

statt, und dieses wird elektrolytisch zu Essigsäure oxydirt. Bei 1,6 Volt ergaben drei Versuche 99,7 %, 101,1 % und 99,99 % Ausbeute an Essigsäure, also quantitativ. Bei 2,5 Volt war die Ausbeute nur 47,2 %, weil da gleichzeitige Entladung der OH-Ionen stattfindet. Acetylen an der Kathode ergab Aethylen und Aethan, in saurer Lösung findet wieder die Reduktion des entstandenen Aldehyds statt. Chlorirung des Acetylens gelang nur, wenn ein Halogenüberträger, z. B. Phosphortribromid zugefügt wurde. Verff. erkannten den Vorgang an dem Auftreten eines neuen Knickpunktes; die Produkte sollen noch genauer untersucht werden.

Billitzer theilt mit,[2] dass an der Kathode innerhalb gewisser Potentialgrenzen quantitativ Aethylen entsteht, bei höheren Spannungen auch Aethan. Acetylen ist als Säure aufzufassen, und zwar ist sie 600 mal schwächer als Kohlensäure; die saure Eigenschaft zeigt sich durch eine erhebliche Löslichkeitserhöhung des Acetylens in Wasser infolge Zusatz von Alkali.

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 681—685.

2) Vers. Deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg.

Vorgänge im Elektrolyten.

Reduktionserscheinungen. — Müller hat in seiner interessanten Arbeit über kathodische Polarisation und Depolarisation[1] im Anschluss an seine Betrachtungen über die Ueberspannung bei Reduktionen die stufenweise Reduktion des Salpeters eingehend

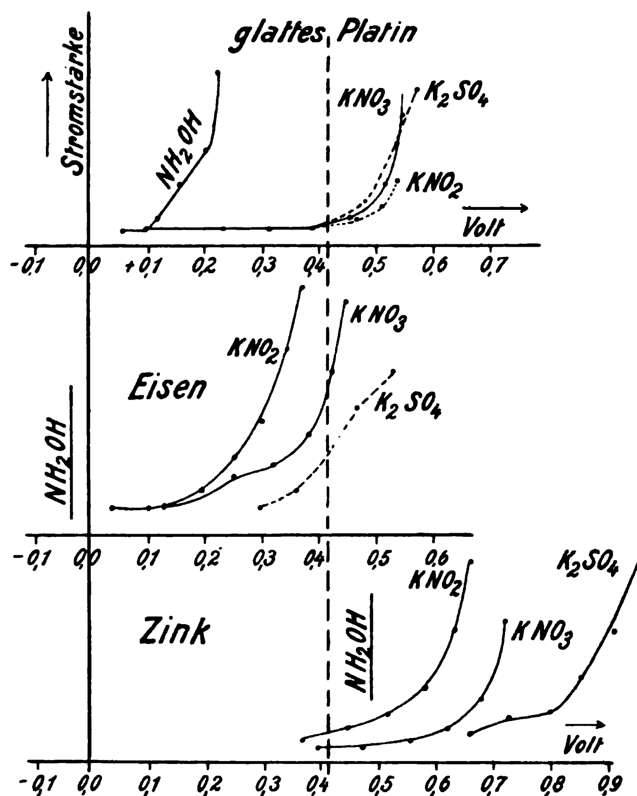


Fig. 67.

behandelt. Die Versuche sind nur unter sich, nicht mit den vorherigen Messungen vergleichbar, weil Verf. einen mit Gelatinelösung gefüllten Heber in der Zelle benutzte, wodurch der Widerstand, also der Faktor iw, stark erhöht wurde. Bei der Reduktion des Salpeters ist die Entstehung von Nitrit und Ammoniak bekannt, diejenige von Hydroxylamin und Hydrazin denkbar. Es wurden deshalb von diesen Stoffen, in 0,01 normaler Kalilauge gelöst, die Zersetzungskurven

---

1) Habilitationsschrift Dresden; Zeitschr. f. anorg. Chem. **26.** 11—89; vgl. S. 292.

aufgenommen. Vorstehende Kurventafel (Fig. 67) enthält die wichtigsten Messungen. Die gestrichelte senkrechte Linie ist das Potential der Wasserstoffelektrode in 0,01 alkalischer Lösung. Hydroxylamin wird an Eisen bei — 0,02, an Zink bei 0,49 Volt (absol.) mit solcher Geschwindigkeit reduzirt, und zwar hier, wie auch am glatten Platin so viel früher als das $NaNO_3$, dass es durch die Elektrolyse desselben nicht entstehen kann; denn bei dem Potential, bei welchem die Reduktion des Nitrates beginnt, würde etwa entstehendes Hydroxylamin sofort weiter reduzirt werden. Ebenso ist es mit dem Hydrazin, dessen Reduktion am Platin bei — 0,3 Volt beginnt. Aus den Kurven geht ferner hervor, dass $NaNO_2$ aus $NaNO_3$ an Eisen- und Zinkelektroden nicht entstehen kann, aus demselben Grunde: es wird bei einem niedrigeren positiven Potential reduzirt, als das Nitrat, ist also bei dem Depolarisationspotential des Nitrates nicht beständig. Wohl aber kann Nitrit an glattem Platin entstehen. Hier liegt aber das Wasserstoffentwicklungspotential an derselben Stelle, wie das Depolarisationspotential des Nitrates, das Nitrit wird also in schlechter Stromausbeute entstehen. — Man sieht aber auch hier wieder, dass das Potential, bei welchem Nitrit in merklichen Mengen reduzirt wird, bei den verschiedenen Metallen verschieden ist. An Eisen und Zink liegt das Depolarisationspotential desselben früher als das Potential der Wasserstoffentwicklung, es wird also der Strom fast quantitativ zur Reduktion benutzt. Verf. bestimmte wiederum den Theil der Strommenge, welcher zur Reduktion verbraucht wird, indem er den als Gas entweichenden Wasserstoff von dem im gleichzeitig eingeschalteten Knallgasvoltameter entwickelten Wasserstoff in Abzug brachte:

Kathodenmetall	Zeit Minuten	Die zur Reduktion des $NaNO_3$ verbrauchte Strommenge
Platin, platinirt . . .	60	29,4 %
„ „ . . .	120	15,2 „
„ glatt	15	13,0 „
„ „	30	26,2 „
„ „	780	49,5 „
Eisen	60	96,0 „
„	120	97,6 „
Zink	60	99,0 „
„	120	98,8 „

Während an Eisen und Zink fast kein Wasserstoff gasförmig entweicht, ist die Wasserstoffausbeute am glatten Platin zuerst sehr stark,

etwa 87 %, um dann zu fallen, da inzwischen an der Anode Nitrat entstanden ist, das einen Theil des Stromes zu seiner Reduktion zu Nitrit verbraucht; es wird also durch das diffundirende Nitrat und Nitrit ein Reststrom unterhalten. Dass Nitrit am glatten Platin schwerer reduzirt wird als Nitrat, also bei der Elektrolyse des Nitrats in grösseren Mengen entstehen kann, geht nicht so sehr aus den Kurven der Fig. 67 hervor, als aus einem Vergleich der Reduktionsversuche in den Tabellen S. 294; unter gleichen Bedingungen betrug die Reduktion des Nitrates 75 %, die des Nitrites nur 13 %. An den Elektroden, an welchen am wenigsten Nitrit entsteht, muss also die Reduktion zu Ammoniak vorwiegen.

Kathode	Spannung Volt	Ammoniak in Gramm
glattes Platin	4,8	0,0416
Eisen	4,38	0,1894
Zink	4,5	0,1210

Dass wider Erwarten am Zink weniger Ammoniak als am Eisen entsteht, sucht Verf. durch katalytische Wirkung des Elektrodenmetalles zu erklären, die sich der Wirkung des Reduktionspotentials superponirt. Die Reduktion des Chlorats findet am Eisen ziemlich stark, am Cobalt gering, an anderen Metallen garnicht statt. Das Depolarisationspotential des $NaClO_3$ liegt bei Eisen und Cobalt bei etwa + 0,2 Volt, während der Wasserstoff an ersterem bei 0,6, an letzterem bei 0,4, dem normalen Wasserstoffentwicklungspotential liegt. Auch hier muss man eine von der Spannung unabhängige, die Reduktion befördernde katalytische Wirkung des Eisens annehmen.

In sauren Lösungen liegt gemäss der Nernst'schen Formel das Wasserstoffentwicklungspotential früher, weil mehr $H^{\cdot}$-Ionen vorhanden sind, aber auch das Potential, bei welchem Reduktion eintritt, weil weniger OH'-Ionen vorhanden sind. Beide verschieben sich also mehr nach der negativen Seite der elektrolytischen Spannungsreihe. Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, dass in schwach sauren oder gar neutralen Lösungen im Verlauf der Elektrolyse die Kathodenflüssigkeit alkalisch wird.

Metalle würden nur dann auf Oxydationsmittel reduzirend wirken können, wenn

$$\frac{RT}{n}\ln\frac{C_m}{c_m} > RT\ln\frac{C_O}{c_{OH}} + \eta,$$

worin C_m die Lösungstension des Metalles, c_m seine Ionenkonzentration ist, η die Ueberspannung der Reduktion, und $RT\ln\frac{C_O}{c_{OH}}$ das Oxydationspotential des Oxydationsmittels (C_O ist der Lösungsdruck

des im Depolarisator enthaltenen Sauerstoffs, c_{OH} die OH-Ionenkonzentration). Die Einzelpotentiale sind für Zink + 4,5, Zinn + 0,2, Blei — 0,04 und Cadmium — 0,03 Volt abs., das Oxydationspotential des KJO_3 liegt bei — 1,2 Volt, so dass dasselbe durch alle vier Metalle unter Jodabscheidung reduzirt werden müsste. In Wirklichkeit wirken aber nur Zink und Cadmium reduzirend auf Jodat.

Mit etwas anderen Versuchsbedingungen wie Müller hat Ber Suler[1] die elektrolytische Reduktion der Nitrite durchgeführt. Zu Beginn der Arbeit werden zwei Untersuchungen besprochen, die im Jahrbuch bisher nicht berücksichtigt sind, weil uns die Originale nicht bekannt waren. Die erste ist die Arbeit von Zechlin Ueber die elektrolytische Reduktion von salpetriger Säure.[2] Suler berichtet darüber wie folgt.

Zechlin elektrolysirte unter Anwendung eines Diaphragmas eine Natriumnitritlösung, welche im Liter 3 Mol. = 207 g $NaNO_2$ enthielt, und zwar bei einer Kathodenstromdichte von 2 Amp. pro Quadratdecimeter, sowie gewöhnlicher Temperatur. Sich an die Arbeit von Zorn anlehnend, untersuchte Zechlin den Einfluss des Kathodenmaterials auf die Bildung der Reduktionsprodukte. Zu diesem Zwecke wechselte er das Elektrodenmaterial an der Kathode bei den verschiedenen Versuchen und gelangte zu dem Resultate, dass bei verschiedenem Kathodenmaterial das Verhältniss der sich bildenden Reduktionsprodukte, Hydroxylamin und Ammoniak, sich sehr stark ändert, und dass bei einer Quecksilberkathode auch untersalpetrige Säure in beträchtlichem Maasse sich bildet. Entgegen der Annahme von Zorn, dass Hydroxylamin auch nur an Quecksilber als Kathode entsteht, zeigte sich bei den Versuchen von Zechlin, dass Hydroxylamin ebenso wie Ammoniak bei den verschiedenen zur Anwendung gekommenen Kathodenmaterialien (Nickeldrahtnetz, Zink-, Kupfer- und Platinblech, amalgamirtes Zink-, bezw. Kupferblech und Quecksilber) in reichlicher Menge entstehen, während untersalpetrige Säure sich nur bei Anwendung einer Quecksilberkathode oder Kathoden von amalgamirtem Zink- und Kupferblech bildet. Von welcher Wichtigkeit die Beschaffenheit der Kathode bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrite und inwieweit die Bildung und das Verhältniss der Reduktionsprodukte vom Kathodenmaterial abhängig ist, geht am prägnantesten daraus hervor, dass bei Anwendung einer Nickeldrahtnetzkathode 60,9 bis 76,8 % der Stromausbeute an Ammoniak und 16,95 bis 19,6 % der

1) Zeitschr. f. Elektroch. 831—842, 847—856.
2) Diss. Giessen 1899.

Stromausbeute an Hydroxylamin entsteht, während bei einer Zinkblechkathode, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, 64,6 bis 71,8 % der Stromausbeute an Hydroxylamin und 23,44 % der Stromausbeute an Ammoniak gebildet wird: fast das umgekehrte Verhältniss.

Die andere Arbeit ist von E. Divers[1] veröffentlicht, Ueber die Reduktion von Alkalinitriten durch Alkalimetalle, die zwar nicht direkt elektrochemisch ist, deren Resultate aber auf die elektrolytische Reduktion direkt anwendbar sind, besonders was den Einfluss der Konzentration und der Temperatur auf die Reduktion anlangt. Der Inhalt ist nach Suler folgender.

Die Produkte der Reduktion von Natriumnitrit durch Natriumamalgam sind immer Stickoxydul, Stickstoff, Hydroxylamin, Natriumhyponitrit und Natronlauge. Der Prozess kann so geleitet werden, dass die Ausbeute jedes einzelnen dieser Stoffe innerhalb weiter Grenzen variirt wird. Am wichtigsten hierbei ist die Konzentration der Lösung und die Reduktionstemperatur. Die Ausbeute an Hyponitrit beträgt mehr als $^1/_6$ der aus dem Nitrit berechneten Menge, wenn die Lösung konzentrirt ist und nicht zu heiss wird. Durch starke Verdünnung allein oder unter Mitwirkung der Wärme kann die Ausbeute beliebig klein gemacht werden. Die Ausbeute an Hydroxylamin kann man zwischen $^1/_{300}$ und $^1/_{11}$ von der dem Nitrit äquivalenten Menge variiren; genügende Verdünnung und gute Kühlung machen die Ausbeute gross. Da Ammoniak nur reduzirtes Hydroxylamin ist, so hängt seine Ausbeute von der des Hydroxylamins und die Reduktion des letzteren von der weiteren Einwirkung auf das Amalgam ab. Die Temperatur bestimmt hauptsächlich, wieviel von den gasförmigen Produkten Stickoxydul und wieviel Stickstoff ist; des letzteren Menge nimmt bei steigender Temperatur zu. Der Stickstoffgehalt beider Gase zusammen beträgt immer nahezu mehr als $^4/_5$ des im Nitrit enthaltenen Stickstoffs. Die Vermehrung des Stickstoffs erfolgt auf Kosten des Stickoxyduls, und umgekehrt, nicht auf Kosten des Hyponitrits oder des Hydroxylamins. Ebenso nimmt das Hyponitrit und das Hydroxylamin, das eine auf Kosten des anderen, zu. Indessen scheint es nicht, dass der Stickstoff durch Reduktion des Stickoxyduls entsteht, und sicher ist das Hyponitrit kein Reduktionsprodukt des Hydroxylamins. Auch scheint es nicht, dass Stickoxyd direkt der Zersetzung des Natriumnitrits entstammt. — Die Reduktion des Kaliumnitrits durch Kaliumamalgam erfolgt ganz ähnlich wie die des Natriumnitrits durch Natriumamalgam.

---

1) Proc. of Chem. Soc. **14**. 223.

Ihle[1] hat die Bildung des Ammoniaks bei der Reduktion der Salpetersäure beobachtet und ebenfalls starke Abhängigkeit von Konzentration, Stromdichte und Temperatur gefunden. Aus allem ist anzunehmen, dass bei der elektrolytischen Reduktion die Reaktionsprodukte untersalpetrige Säure, Hydroxylamin, Stickoxydul, Stickstoff und Ammoniak entstehen.

Suler beschreibt zunächst die analytische Methode für den quantitativen Nachweis dieser Reduktionsprodukte, um dann die quan-

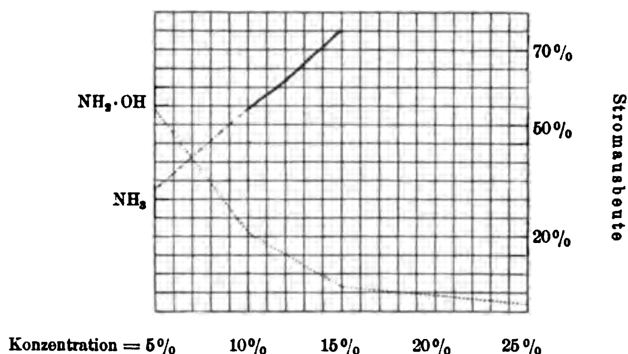


Fig. 68.

titative Ausbeute an Ammoniak und Hydroxylamin in ihrer Abhängigkeit von obengenannten Bedingungen festzustellen. Als Kathode diente ein Zinkblech, die Kathodenflüssigkeit wurde hin und wieder gerührt. Hyponitrit wurde an der Zinkkathode niemals erhalten. Das Ergebniss der Versuche lässt sich an den Figuren vollkommen übersehen. Die zu den Figuren gehörigen Tabellen sind ebenfalls hier abgedruckt, die Werthe derselben ergeben sich als Mittel aus einer grösseren Anzahl Versuchen.

Tabelle I.

Konzentration	mittlere Stromausbeute	
	NH_2OH	NH_3
5%	54,28%	32,46%
10 „	21,0 „	54,2 „
15 „	6,6 „	75,45 „
25 „	2,0 „	75,44 „

Fig. 68 und Tabelle I stellen die Abhängigkeit der Ausbeute von der Konzentration dar, Fig. 69 und Tabelle II diejenige von der

1) Jahrb. 3. 38.

Stromdichte. Der „Verlust" bedeutet den Prozentantheil der Wasserstoffentwicklung an der gesammten Stromarbeit.

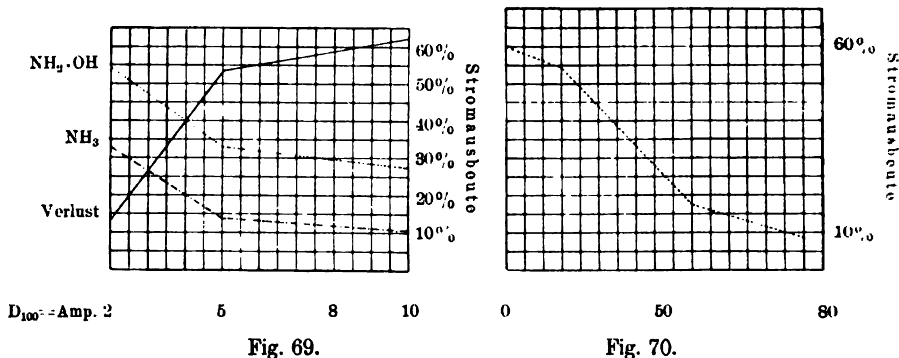


Fig. 69. Fig. 70.

Tabelle II.

D_{100}	Stromausbeute		
	NH_2OH	NH_3	Verlust
2 Amp.	54,28 %	32,46 %	13,26 %
5 „	33,1 „	13,75 „	53,15 „
10 „	27,6 „	10,26 „	62,14 „

Die Abhängigkeit von der Temperatur stellt sich durch folgende Tabelle dar, die bei 2 Amp./100 qcm Stromdichte gewonnen wurde:

Konzentration	Temp.	Stromausbeute an NH_2OH	NH_3
5 %	0°	59,7 %	33 %
10 „	0°	28,9 „	38 „
5 „	50°	17,5 „	—
5 „	75—90°	ca. 9 „	—

Die dazu gehörige Figur ist Fig. 70.

Die beste Ausbeute an Hydroxylamin bekommt man also in einer 5prozentigen Lösung bei 0° und 2 Amp./qdm, die beste Ammoniakausbeute bei 15—25 prozentiger Lösung und derselben Stromdichte und Temperatur.

Der Inhalt einer Arbeit von E. Baur Ueber das Reduktionspotential der Aldehyde[1] ist kurz folgender. Zunächst wurden einige Potentiale bestimmt. Die folgenden Zahlen sind gegen normale Calomelelektroden gemessen. Das Potential der Wasserstoff-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24. 3732—3735.

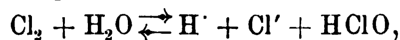
elektrode in normaler Schwefelsäure ist + 0,25 Volt; 0,5 g Hydrochinon in 50 ccm norm.-NaOH geben + 0,28 Volt (nach Bancroft + 0,23). Alkalische Zinnchlorürlösung hat — 0,38 Volt (3 Tropfen Zinnchlorür in 50 ccm n-Natronlauge); Bancroft fand 0,30 Volt. 2 ccm 40prozentiges Formalin + 50 ccm n-Natronlauge hat ein Reduktionspotential von — 0,343 Volt im Maximum; das Potential stellt sich langsam ein und geht nach längerem Stehen wieder zurück. 2 ccm Acetaldehyd + 50 ccm n-NaOH hat ein Potential von — 238 Volt. Diese beiden Aldehyde müssen also bei der Elektrolyse der NaOH als starke anodische Depolarisatoren wirken, was nachgewiesen wurde. Formaldehyd wirkt auch an der Kathode depolarisirend unter Bildung von Alkohol. Eine Kette



$$Pt \mid nNaOH + H_2CO —— nH_2SO_4 \mid Pt$$

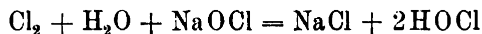
liefert Strom unter Wasserstoffentwicklung; bläst man Luft in die Schwefelsäure, so nimmt der Strom natürlich zu; im Kathodenraum entsteht Wasserstoffsuperoxyd. Die Darstellung des letzteren gelingt noch besser, wenn man statt der Platin- eine Silberelektrode benutzt.

Elektrolyse von Alkalihalogenlösungen. — F. Förster bespricht in einer Arbeit: Zur Kenntniss des Ueberganges der unterchlorigsauren Salze in chlorsaure Salze[1] die Bildung von Hypochlorit und Chlorat auf rein chemischem Wege ohne Strom. Die von ihm aufgestellten Gleichungen sind grösstentheils schon in den Arbeiten seiner Schüler herangezogen und bei Gelegenheit der Besprechung dieser Arbeiten erwähnt worden. Der Inhalt vorliegender Veröffentlichung ist kurz folgender. Leitet man Chlor in Wasser, so bildet sich ein Gleichgewicht



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO,$$

welches nach dem Massenwirkungsgesetz zu Gunsten der Hypochloritbildung sich verschiebt, wenn die $H^{\cdot}$-Ionen entfernt werden. Fügt man NaOCl hinzu, so sollte sich die Konzentration der unterchlorigen Säure gemäss der Gleichung



$$Cl_2 + H_2O + NaOCl = NaCl + 2HOCl$$

verdoppeln. Die Erhöhung der HOCl-Konzentration findet auch in verdünnten Lösungen statt, wird aber um so mehr unterdrückt, je konzentrirter die Lösung wird, und zwar durch die Reaktion



$$Na^{\cdot} + ClO' + 2HOCl = Na^{\cdot} + ClO'_3 + 2H^{\cdot} + 2Cl',$$

die in sehr konzentrirten Lösungen fast quantitativ stattfindet.

1) Journ. f. prakt. Chem. (2) **63**. 141—166.

So lange in der Lösung ClO'-Ionen, also NaClO vorhanden ist, so lange tritt das nach der letzten Reaktion gebildete Wasserstoffion stets mit dem ClO'-Ion zu undissociirtem HClO zusammen, so dass sich die Konzentration der Säure nicht ändert während des Verlaufs. Ist das Hypochlorit verbraucht, so wird die Reaktion, die übrigens monomolekular ist, sehr langsam. Anwesenheit von Neutralsalz (NaCl, $NaClO_3$ und $NaNO_3$) beschleunigt die Reaktion, ebenso Temperaturerhöhung; Licht hat keinen Einfluss. Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Natriumchlorid gehorcht der Formel

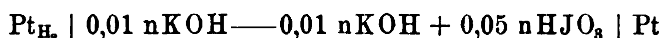


$$NaCl + 6HClO = NaClO_3 + 3Cl_2 + 3H_2O.$$

Wie wir bereits berichteten, ist es Imhoff[1] und Müller[2] gelungen, die „Reduktion" bei der Elektrolyse der Alkalihalogenide, d. h. die Zerstörung des an der Anode entstandenen Hypochlorits durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff erheblich herabzudrücken durch Zusatz kleiner Mengen von Chromat, wodurch die Ausbeute an Chlorsauerstoffsalzen erheblich erhöht wurde. (Imhoff gebührt, wie Müller selbst hervorhebt, die Priorität für die Anwendung des Chromats, da sein Patent bereits 1898 angemeldet ist.) Die Wirkungsweise des Chromats blieb aber bisher dunkel, weshalb E. Müller dieselbe in einer Untersuchung Ueber die Störung der kathodischen Depolarisation durch Kaliumchromat eingehend behandelt.[3] Die bisher über die Wirkungsweise geäusserten Ansichten sind folgende. Das Chromat soll die Reduktion, der sonst Hypochlorit zum Opfer fällt (Chlorat wird nach den Versuchen von Förster[4] durch den kathodischen Wasserstoff nicht reduzirt), auf sich ablenken. Dann müsste erstens das Chromat verbraucht werden, zweitens die Wasserstoffentwicklung mit und ohne Chromatzusatz dieselbe bleiben. Das ist nicht der Fall. Die Wasserstoffentwicklung steigt durch den Chromatzusatz von 46% auf 96% des in einem gleichzeitig eingeschalteten Knallgasvoltameter entwickelten Wasserstoffs, d. h. die Reduktion nimmt um 50% ab. Eine andere Annahme, dass das Chromat katalysatorisch beschleunigend auf die Umsetzung von Hypochlorit in Chlorat einwirkt, und dadurch das Sauerstoffsalz der reduzirenden Wirkung des Wasserstoffs entzieht, hält ebenfalls dem Experiment nicht stand, denn dann müsste in der Lauge weniger Hypochlorit zu finden sein als ohne Chromat; das ist nicht der Fall, sondern die höchste er-

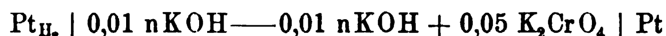
1) Jahrb. **7**. 263.
2) Jahrb. **6**. 203.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**. 1—90; Zeitschr. f. Elektrochem. **7**. 398—405.
4) Zeitschr. f. Elektroch. **4**. 386.

reichbare Hypochloritkonzentration ist ohne Chromat kleiner als mit Chromat (in einem Versuch z. B. 1,15 resp. 1,76 in 500 ccm). Ausserdem müsste dann durch den Chromatzusatz die Sauerstoffentwicklung kleiner sein, da mehr anodischer Sauerstoff zur Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat verbraucht würde; auch das ist nicht der Fall, denn mit Chromat entwich in einem Falle 28,5 % Sauerstoff ungenutzt, ohne Chromat nur 12,4 %. Bildung von Chrommetall oder einer Chromlegirung ist ebenfalls nicht die Ursache der verringerten Reduktion, denn als man in einer chromatfreien Lösung Chrom als Kathode nahm, war die Reduktion in gleicher Grössenordnung wie an Platinkathode ohne Chromatzusatz. Es bleibt als Erklärung nur übrig die Bildung eines Ueberzuges einer Chromverbindung, die die zur Reduktion erforderliche innige Berührung zwischen Kathode und Hypochlorit mechanisch hindert. Diese Auffassung wird durch folgende Beobachtungen gestützt. Eine Kette



$$Pt_{H_2} \mid 0{,}01\,nKOH — 0{,}01\,nKOH + 0{,}05\,nHJO_3 \mid Pt$$

hat die E. M. K. 0,934 Volt, die Kette



$$Pt_{H_2} \mid 0{,}01\,nKOH — 0{,}01\,nKOH + 0{,}05\,K_2CrO_4 \mid Pt$$

dagegen nur 0,908 Volt. Jodat hat also eine etwas stärkere Oxydationskraft als Chromat, lässt sich also leichter reduziren. Kathodische Zersetzungsspannungsmessungen zeigten dasselbe. Es geht durch die Lösung von Kaliumchromat erst bei ca. + 0,45 Volt abs. Strom, wo auch gleichzeitig gasförmiger Wasserstoff entweicht, während durch die Kaliumjodatlösung am glatten Platin bei ca. 0,0 Volt die Kurve ansteigt. Chromat wird also nicht reduzirt, was wiederum durch Bildung einer Schicht der fraglichen Chromverbindung auf der Kathode zu erklären wäre. Elektrolysirt man Jodat und Chromat, so steigt mit wachsender Spannung der Strom erst an, Jodat wird reduzirt, bei weiter wachsender Spannung über die Reduktionsspannung des Chromats fällt der Strom wieder, die Reduktion hört auf wegen der Schicht, die sich allmählich bildet, und steigt erst wieder von da ab, wo Wasserstoff gasförmig entweicht, also bei etwa 0,4 Volt. Geht man jetzt mit der Spannung wieder abwärts, so findet sich, dass unter 0,4 Volt die Kurve grade verläuft, die Reduktion des Jodats hat aufgehört. Ganz ähnliche Resultate erhielt Verf. bei der Elektrolyse von solchen Stoffen, die an der Anode nicht vermindert an der Kathode aber reduzirt werden. Die Reduktion von Kaliumnitrat hört auf, sowie Chromat dabei ist. Eine vorher in Chromatlösung gebrauchte, dann gewaschene und in chromatfreier Jodatlösung als Kathode benutzte Platinelektrode lässt ebenfalls nur eine sehr

schwache Reduktion aufkommen. Die Elektrode bedeckt sich bei der Chromatelektrolyse mit einer gelben in schwachsaurer, mit einer grünen Schicht in schwach alkalischer oder neutraler Lösung. Es ist das wahrscheinlich Chromoxyd resp. chromsaures Chromoxyd.

Eine sehr eingehende Untersuchung über die Alkalichloridelektrolyse an Kohleanoden liegt von L. Sproesser vor.[1] Die Untersuchungen wurden mit verschiedenen Kohlesorten angestellt. Die Resultate haben naturgemäss besonders technisches Interesse. Die Ergebnisse des ersten Theils der Untersuchung sind: Der Angriff der Kohlen bei der Chloralkalielektrolyse beruht im Wesentlichen auf einer Oxydation. Nur ausnahmsweise findet bei einzelnen Kohlen eine theilweise Chlorirung statt, der aber für die Zerstörung der Kohle keine grössere Bedeutung zukommt. Das Hauptprodukt bei der Oxydation der Kohle ist Kohlensäure. Neben dem Verlust durch verbrannte Kohle tritt noch ein Verlust durch unverändert abfallende Kohle auf, der bei einzelnen Kohlen einen erheblichen Umfang erreicht und den chemischen Verlust übertreffen kann. Zwischen dem Verhalten der Kohlen bei der Alkalichloridelektrolyse ohne Diaphragma und mit Diaphragma besteht im Allgemeinen eine relative Uebereinstimmung, was auch zu erwarten ist, da sich ja diese beiden Prozesse nicht prinzipiell, sondern nur graduell unterscheiden.

Dann untersuchte Verf. die Angreifbarkeit der Kohle in Schwefelsäure und Natronlauge als Elektrolyt. Die Resultate sind: Das Oxydationsvermögen des elektrolytischen Sauerstoffs gegen Kohlen ist abhängig von der natürlichen Widerstandsfähigkeit der Kohlen gegen Sauerstoff und von der mit der Temperatur steigenden Geschwindigkeit der Reaktion des Sauerstoffs auf die Kohlen, sowie von dem Potential des Sauerstoffs; zwischen der Angreifbarkeit der Kohlen bei der elektrolytischen Oxydation in Schwefelsäure und Natronlauge und ihrer Angreifbarkeit in Chloridlösungen herrscht keine direkte Beziehung. In Schwefelsäure werden die Kohlen erheblich angegriffen, das Produkt ist zur Hälfte etwa Kohlensäure. In Natronlauge ist der chemische Angriff auf die Kohlen geringer, aber sehr verschieden, je nach der Kohlenart, was bei Schwefelsäure nicht der Fall ist. Ausser Kohlensäure entstehen komplizirte nicht flüchtige Körper, die wie Colloide mit dem Strom wandern und sich an der Kathode niederschlagen.

1) Dissert. Dresden; Zeitschr. f. Elektroch. 7. 971—976, 987—995, 1012—1017, 1027—1035, 1071—1076, 1083—1093.

Bemerkenswerth ist, dass die Kohle die Entladung von Sauerstoff bei der Salzsäureelektrolyse zu erleichtern scheint, denn dieselbe tritt schon bei viel höheren HCl-Konzentrationen auf, als wenn Platin Anode bildet; das ist um so mehr der Fall, je poröser die Kohle ist, so dass man dazu geführt wird, der Verarmung des Elektrolyten an Chlorionen in den Poren die Erscheinung zuzuschreiben. Je fester die Kohle ist, desto mehr ähneln die Vorgänge denen an Platinelektroden. Durch Temperaturerhöhung wird die Sauerstoffabscheidung noch mehr begünstigt, weil die OH-Ionenkonzentration wegen des hohen Temperaturkoefficienten der Wasserdissociation steigt. Bei der Chloridelektrolyse wirkt die Erhöhung der Stromdichte abschwächend auf die Sauerstoffentladung. Zum Schluss bespricht Verf. die technische Bedeutung seiner Versuche.

Das für die technische Elektrolyse von Alkalichlorid zur Gewinnung von Chlor und Alkalihydroxyd mehrfach vorgeschlagene

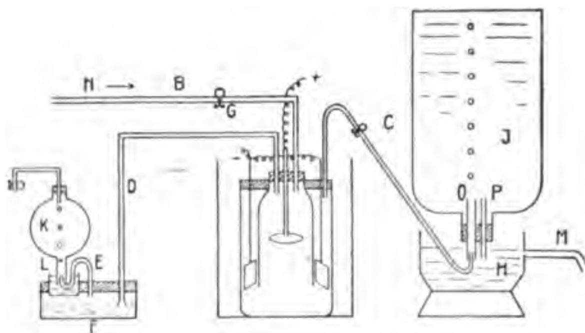


Fig. 71.

Glockenverfahren beruht bekanntlich darauf, dass infolge der verschiedenen Dichten der Flüssigkeiten die Trennung der Anoden- von der Kathodenflüssigkeit automatisch aufrecht erhalten bleibt. Die unverändert bleibende Trennungsschicht wirkt dann wie ein Diaphragma, woraus zu schliessen ist, dass die Vorgänge sich ähnlich abspielen werden, wie bei der Elektrolyse mit Diaphragma, wie sie von Förster und Jorre[1]) beschrieben sind. Um darüber Gewissheit zu erlangen, hat G. Adolph in einer Arbeit über Alkalielektrolyse mit dem Glockenverfahren[2]) dieses studirt. Der benutzte Apparat ist in Fig. 71 dargestellt. In dem Elektrolisirgefäss, gefüllt mit NaCl, hängt eine unten offene Glocke, enthaltend

1) Jahrb. 7. 258.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 581—589.

eine durchlochte Kohlenplatte als Anode. Durch *N*→*BG* wird Stickstoff vor dem Versuch eingeleitet, um den Sauerstoff auszutreiben, nach dem Versuch, um die Anodengase durch *D* nach *F* zu treiben. In *F* befindet sich Lauge, die das Chlor absorbirt, und in welcher es bestimmt wird. Der Anodensauerstoff geht durch *E* nach *K* und sammelt sich dort an. Der die Glocke umgebende und mit zwei Platinkathoden versehene Kathodenraum schickt den in ihm entwickelten Wasserstoff zwecks Bestimmung durch *C* nach der Flasche *J*. Verwendet man statt der Kohlenanode Platin, so hält sich die Trennungsschicht nicht lange aufrecht, die OH-Ionen wandern aus dem Kathoden- in den Anodenraum, wo sie durch Hypochloritbildung Stromverluste verursachen. Anders mit der Kohlenanode. An letzterer bildet sich stets Kohlensäure und Sauerstoff, infolge davon also Salzsäure, diese wandert neben der Kohlensäure den OH-Ionen entgegen und fängt sie ab, ehe sie in den Chlordistrikt der Glocke gelangen können. Es folgt daraus, dass die Wasserstoffausbeute theoretisch, die Alkaliausbeute etwas zu gering ist. Zur Erläuterung seien zwei Versuche hier wiedergegeben:

Konzentration der Salzlösung: 27,86 % KCl, 24 Stunden, 1 Amp. bei 4,0 bis 4,5 Volt bei 17°, Anodenfläche 42 qcm.

Gesammtausbeute an KOH	Auf 0° und 760 mm Druck reduzirter Wasserstoff	Gesammtausbeute an Cl als aktiver Sauerstoff	Gesammtausbeute an Chloratsauerstoff	Auf 0° und 760 mm Druck reduzirter Sauerstoff	Gesammtausbeute an CO_2
92,97 %	99,90 %	94,06 %	1,41 %	1,72 %	3,1 %
		100,29 % (Summe)			
92,68 %	100,0 %	92,57 %	1,49 %	1,81 %	3,51 %
		99,38 % (Summe)			

Die Werthe der Alkaliausbeute sind durch Analysenschwierigkeiten etwas zu gering ausgefallen. Der Alkaliverlust entspricht dem Chlorverlust von gleicher Höhe. Neben Chlor tritt Sauerstoff auf, theils als Chlorat, theils als CO_2, theils als O_2, und zwar äquivalent dem fehlenden Chlor. Dementsprechend entsteht Salzsäure, die z. Th. in der Anodenlösung wiedergefunden wurde, z. Th. aber durch Neutralisation des eindringenden Alkalis verbraucht war. Der Alkaliverlust müsste der verschwundenen Salzsäure äquivalent sein, dass er dem gesammten Chlorverlust, also der gesammten entstandenen Salzsäure gleich gefunden wurde, ist durch Analysenfehler zu erklären, da es schwer ist, die Anodenlauge ganz scharf von der Kathodenlauge abzuhebern. Die nöthige Spannung lässt sich bei gün-

stigster Lage der Elektroden in der Flüssigkeit auf 3,40 Volt herabdrücken. Die Versuche zeigen, dass man nach dem Glockenverfahren Alkalihydratlösungen von viel höherer Konzentration als mit der gleichen Energieausbeute nach dem Diaphragmaverfahren erhalten kann; die Reinheit des Chlors ist in beiden Methoden dieselbe.

In einem Vortrag fasst F. Förster die von Sproesser und Adolph gewonnenen Resultate kurz zusammen (Ueber den Einfluss von Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse.[1]

Ein Vortrag von F. Winteler über die Bildung von überchlorsauren Salzen durch Elektrolyse[2] beschäftigt sich zuerst mit der Perchloratgewinnung aus Ausgangslösungen, die nur Chlorat enthielten, dann mit der Perchloratgewinnung direkt aus Chlorid. Der Vortrag giebt eine gute Uebersicht von einem Theile unserer Kenntnisse über die Perchloratdarstellung. Verf. beschreibt im ersten Theil die Ergebnisse seiner Versuche über den Einfluss der Konzentration des Elektrolyten, der Stromdichte, der Temperatur und des Elektrodenmaterials. Die Konzentration an Chlorat hat keinen bedeutenden Einfluss auf die Stromausbeute an Perchlorat, so lange sie nicht zu klein (unter 8 %) wird. Der Einfluss der Temperatur und der Stromdichte wird am besten durch Fig. 72, S. 334, die keine weitere Erläuterung bedarf, demonstrirt. (Die Stromdichte bezieht sich auf qdm.)

Platinirtes Platin ist weniger gut, als blankes Platin. Das Anodenmetall löst sich spurenweise und wird auf der Kathode als Mohr niedergeschlagen, der Verlust der Anode beträgt etwa 0,08 g Pt auf 1 Kilo oxydirtes Natriumchlorat in heisser Lösung, in kalter ist er erheblich geringer.

Im zweiten Theil, der Gewinnung von Perchlorat mit Chlorid als Ausgangslösung, bespricht Verf. zuerst die Chloratgewinnung. Die Resultate entsprechen den von anderen Autoren gefundenen, über die bereits im Jahrbuch mehrfach berichtet ist. Die Bedingungen, die die beste Chloratausbeute ergeben, Zusatz von $CaCl_2$ oder Chromat, ergeben auch die beste Ausbeute an Perchlorat. So wurde eine NaCl-Lösung mit Chromat in 14 Stunden auf 535 g $NaClO_3$ gebracht, die nach 22 Stunden völlig in Perchlorat umgewandelt waren. Die Stromausbeute betrug bei Chromat und $CaCl_2$-Zusatz 61,9 %.

Nach Versuchen von E. Müller[3] über die elektrolytische Darstellung der überjodsauren Alkalien gelingt die Oxydation

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 14. 647—652.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 635—641.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 509—516.

von Jodaten zu Ueberjodsäure nicht so einfach wie die Oxydation der Chlorate durch Elektrolyse ohne Diaphragma. Zuerst entweicht quantitativ nach dem **Faraday**'schen Gesetze Sauerstoff, und kein Wasserstoff, da letzterer ganz zur Reduktion des Jodates verbraucht wird. Bald aber hört die Gasentwicklung ganz auf, wenn die Konzentrationen des KJ und KJO_3 in ein bestimmtes Verhältniss zu ein-

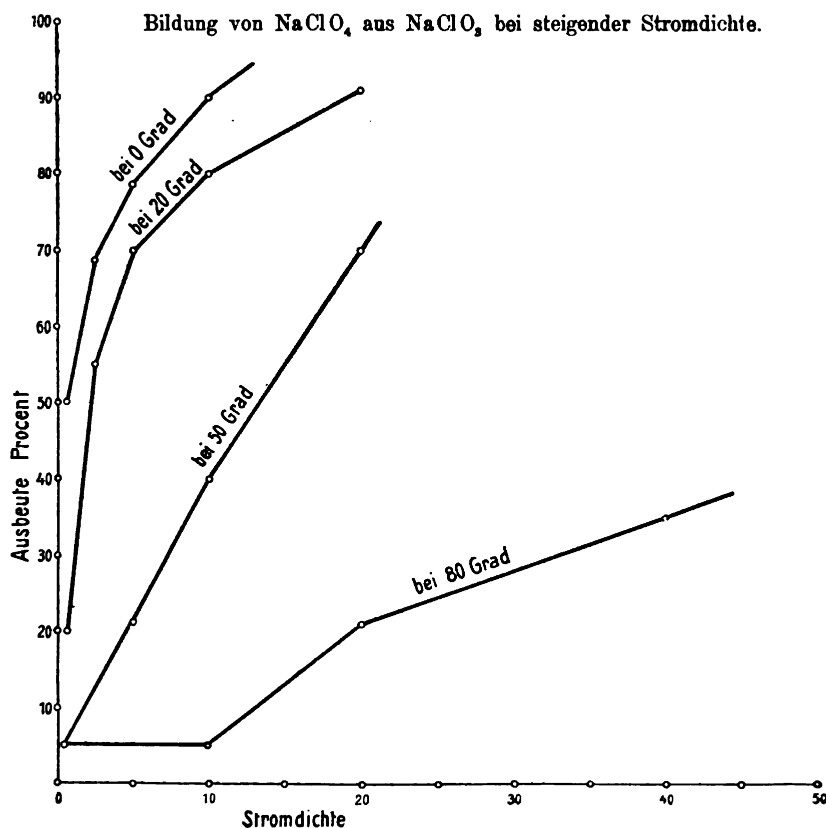


Fig. 72.

ander gelangt sind, es findet nur noch Reststrom statt, d. h. das an der Anode gebildete KJO_3 diffundirt zur Kathode, wird reduzirt zu KJ, dasselbe diffundirt zurück zur Anode, wird reoxydirt u. s. f., die Stromarbeit wird durch die Diffusion vollständig paralysirt. Unterdrückt man die Reduktion durch Hinzufügen von Chromat, so ergiebt sich gleichfalls kein Perjodat. Um die Perjodatbildung doch zu erreichen, wurden die Versuchsbedingungen variirt. In folgender Tabelle ist in der ersten senkrechten Reihe die Alkalität der elektrolysirten $NaJO_3$-Lösung angegeben, in der zweiten die Temperatur,

dann die Zunahme des aktiven Sauerstoffs in Prozenten der nach dem Faraday'schen Gesetz berechneten möglichen Höchstzunahme, Zeit und Stromdichte. Die Spannung variirte zwischen 3,5 und 7,5 Volt.

Zusatz zu der Jodatlösung	Temperatur °	Stromausbeute in % der höchstmöglichen	Zeit Stunde	Anodenstromdichte in Amp./qcm
1 % NaOH	16	5,8	2	0,077
2 " "	14—15	16,05	2	0,077
3 " "	14	15,94	1	0,077
3 " "	16—17	14,66	1	0,154
4 " "	16	25,13	2	0,077
4 " "	12—13	25,75	2	0,077
4 " "	52—54	9,67	2	0,077
4 " "	80—86	1,14	2	0,077
8 " "	12	26,31	2	0,077
8 " "	15	18,41	1	0,154
0,55 % H_2SO_4	13	Abnahme des wirksamen Sauerstoffs	2	0,077

Die für die elektrolytische Perjodatbildung günstigen Bedingungen sind also: 1. tiefe Temperatur, 2. niedrige Stromdichte, 3. mindestens 4 % Alkalität. Bei den Versuchen, bei denen sich viel aktiver Sauerstoff bildete, schied sich ein Niederschlag während des Versuches oder nach der Neutralisation aus. Dies Salz enthielt 18,86 % Na_2O und 21,60 % aktiven Sauerstoff, während das durch Einleiten von Chlor in eine heisse alkalische Natriumjodatlösung zu gewinnende Salz $Na_4J_2O_9 + 3aq$, das dimesohyperjodsaure Na, 13,23 % Na_2O und 23,53 % O enthält. Das elektrolytisch gewonnene ist also basischer, und entspricht wohl der Formel $4Na_3JO_5 + 5aq$, dem Trinatriumperjodat oder mesohyperjodsauren Na, welches aus dem metahyperjodsaurem Na und heisser Natronlauge entsteht, und theoretisch 20,77 % Na_2O neben 21,60 % O enthält. Das Kaliumsalz entspricht der Formel KJO_4 (gefunden 27,76 % O, berechnet 27,83 %).

Um zu versuchen, ob das leicht lösliche Lithiumjodat kein Perjodat in neutraler Lösung bildet, wurde erst jenes dargestellt.

D_A = etwa 0,13 Amp./qcm, D_K = 0,59 Amp./qcm. Lösung: 80 g LiJ gelöst zu 400 ccm mit Wasser + 0,36 Li_2CrO_4. Die Ausbeute an $LiJO_3$ betrug in den ersten 20 Stunden etwa 96 %, fiel dann aber ab, weil sich Sauerstoff entwickelte, das Jodat also elektrolysirt wurde. Temperatur 18—30°. $LiJO_3$ fällt durch Zusatz von Alkohol als käsiger Niederschlag aus, der in der Hitze krystallinisch wird.

Das so gewonnene $LiJO_3$ ergab bei weiterer Elektrolyse bei 7—8° in neutraler Lösung aber nur sehr wenig Zuwachs an aktivem Sauerstoff, so dass eine Bildung von Perjodat nicht sicher nachgewiesen werden konnte.

Ausser der in den bisherigen Versuchen geschilderten elektrolytischen Bildung von Perjodat in alkalischen Lösungen von Jodat, die man als eine primäre elektrolytische bezeichnen kann, ist es auch möglich, die Entstehung von Perjodat in neutralen Lösungen an der Anode hervorzurufen, wenn man dem jodathaltigen Elektrolyten chemische Verbindungen hinzufügt, die ihrerseits in neutralen Lösungen der anodischen Oxydation unterliegen. Man könnte vielleicht diese Erscheinung als elektrolytische Autoxydation bezeichnen. So entsteht Perjodat bei der Elektrolyse in neutraler Lösung: 1. neben Hypochlorit und Chlorat analog der rein chemischen Bildung bei Gegenwart von Cl-Ionen in der Hitze; 2. neben Persulfat bei Gegenwart von SO_4-Ionen; 3. neben Perchlorat bei Gegenwart von ClO_3-Ionen; 4. in geringer Menge bei Gegenwart von NO_3-Ionen, wobei noch festzustellen ist, ob hier nicht das bei der Elektrolyse durch Reduktion an der Kathode gebildete salpetrigsaure Salz das wesentliche ist. Diese Erscheinungen bedürfen noch des eingehenderen Studiums.

Verschiedenes. — Bei Gelegenheit einer Arbeit über die Sulfononopersäure (Caro'sche Säure) haben A. Baeyer und V. Villiger[1] eine elektrochemische Beobachtung wiedergegeben. Bekanntlich treten unter gewissen Bedingungen bei der Elektrolyse von Schwefelsäure zwei HSO_4-Ionen zu Ueberschwefelsäure zusammen, und die Ueberschwefelsäure bleibt erhalten, weil sie sich durch den anodisch entstehenden Sauerstoff nicht oxydiren lässt, wie das Wasserstoffsuperoxyd es thut. Durch Berührung mit Wasser wird die Ueberschwefelsäure in Caro'sche Säure und Schwefelsäure umgesetzt, und die Caro'sche Säure zerfällt endlich in Berührung mit Schwefelsäure in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxd.

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\geqslant S<\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\geqslant S<\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\geqslant S<\begin{matrix}O & - & O\\OH & & HO\end{matrix}\!>S\leqslant\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$$

$$„ \qquad + H_2O =$$

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\geqslant S<\begin{matrix}OOH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\geqslant S<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

$$„ \qquad + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$$

In verdünnterer Schwefelsäure entsteht durch Elektrolyse zunächst Ueberschwefelsäure, aus dieser dann Caro'sche Säure und

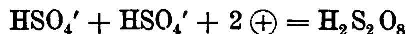
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24. 853—862.

schliesslich H_2SO_2 und H_2O_2. In konzentrirteren Lösungen findet die Umwandlung in Caro'sche Säure schon während der Elektrolyse statt. Verf. elektrolysirten bei Zimmertemperatur mit einer Stromdichte von 2—2,5 Amp. Das Verhältniss $H_2SO_5 : H_2S_2O_8$ wurde sofort nach der Elektrolyse und nach 12stündigem Stehen bestimmt.

Konzentration der Schwefelsäure	Dauer der Elektrolyse	Bestimmung nach	O als	
			H_2SO_5	$H_2S_2O_8$
55 %	0,5 Std.	0 Std.	77,34 %	22,66 %
		12 „	90,62 „	9,38 „
40 %	1 Std.	0 „	17,37 „	82,63 „
		12 „	83,81 „	16,19 „
20 %	1 Std.	0 „	15,94 „	84,06 „
		12 „	23,08 „	76,92 „

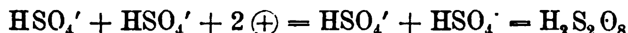
Das Ergebniss der Elektrolyse ist also ein Gemisch von Caroscher und Ueberschwefelsäure, welches seine Zusammensetzung aber nach der Elektrolyse ziemlich schnell von selber ändert.

W. Stark[1] wendet sich in einer Entgegnung gegen die Besprechung seiner Arbeit im Jahrbuch.[2] Er hält an seiner Ansicht fest, dass die HSO_4'-Ionen in $HSO_4^{\cdot}$-Ionen umgeladen werden und mit anderen HSO_4'-Ionen zu neutralem $H_2S_2O_8$ zusammentreten. Leider steht uns das Original nicht zur Verfügung, so dass wir auf seine Gründe nicht eingehen können. Ob die Küster'sche Gleichung



$$HSO_4' + HSO_4' + 2\oplus = H_2S_2O_8$$

oder die von Richards, die Verf. für richtiger hält,



$$HSO_4' + HSO_4' + 2\oplus = HSO_4' + HSO_4^{\cdot} = H_2S_2O_8$$

richtig ist, lässt sich nicht beweisen. Mit demselben Recht würde man auch allen andern Ionen die Fähigkeit zuschreiben müssen, umgeladen zu werden und als umgeladene Ionen zu existiren, z. B. negative K'-Ionen und positive $F^{\cdot}$-Ionen. Sind solche secessionistische Ionen in solchen Mengen vorhanden, dass sie eine nachweisbare Reaktion verursachen können, wie im Falle der Ueberschwefelsäurebildung, so würden sie sich wohl auch sonst bemerkbar machen; dafür liegen aber bisher keine Anzeichen vor.

Constam und Bennett haben im vorigen Jahre[3] aus ihren Versuchen über die Konstitution der Perborsäure, in denen sie in

1) Mittheil. d. naturw. Vers. v. Neu-Vorpommern in Rügen. **33**. 1901; Beiblätter. **1901**. 83.

2) Jahrb. **6**. 133.

3) Jahrb. **7**. 109.

Uebereinstimmung mit Tanatar Einbasicität fanden (also die Formel HBO_3), geschlossen, dass diese Säure nicht durch Elektrolyse von Boraten entstehen könne, sondern dass die Oxydationskraft der entstehenden Flüssigkeit dem H_2O_2 zuzuschreiben sei. S. Tanatar wendet sich in einer Arbeit, Ueber Perborsäure,[1] dagegen; die von Constam und Bennett benutzten analytischen Methoden seien nicht geeignet, H_2O_2 und HPO_3 zu unterscheiden, ausserdem bildet sich Perborsäure stets, wenn H_2O_2 und Borate zusammenkommen, denn die Löslichkeit des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser steigt durch Zusatz von Boraten (gemessen durch Vertheilungsversuche).

L. M. Dennis und O. W. Brown[2] haben durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumselenid in verdünnter Selensäure bei 4° und mit 2,5—3 Amp. Kaliumperselenat erhalten.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Salzsäure[3] hat J. W. Mellor konstatirt, dass die Angabe von Bunsen und Roscoe, man könne unter günstigen Bedingungen reines Chlorknallgas durch Elektrolyse von Salzsäure erhalten, nicht richtig sei. Unter den günstigsten Bedingungen findet Mellor immer noch bis zu 0,01 % O_2 im Chlorknallgase.

In einer Untersuchung, Beiträge zur Kenntniss der Oxyde des Kobalts von E. Hüttner,[4] wurden durch chemische Methoden verschiedene Kobaltoxyde dargestellt. Verf. versuchte auch durch Elektrolyse verschiedene Oxydationsstufen zu erreichen, was aber nicht gelang. Elektrolysirt man Kobaltlösungen mit Kaliumchlorid, wobei sich Hypochlorit bildet, so entsteht in der Flüssigkeit ein braunschwarzer Niederschlag, dessen Analyse Co_2O_3 ergab, während direkte Einwirkung von unterchlorigsaurem Alkali sauerstoffreichere Produkte ergiebt. Elektrolyse von neutralem Kobaltsulfat, die nach Coehn an der Anode Superoxyd ergeben sollte, gab dort einen schwarzbraunen Niederschlag, der aber wieder verschwand, als die Lösung sauer wurde. Durch Zusatz von Soda oder Alkali liessen sich grössere Mengen erhalten. Nach sehr langem Waschen und Trocknen im Exsikkator wurde analysirt und Co_2O_3 gefunden; es ist also kein Superoxyd, wenn dieses nicht etwa durch das Trocknen im Exsikkator zerstört ist, was aber nicht anzunehmen ist.

In einer Abhandlung Ueber die elektrolytische Darstellung des Oxyds und der Salze des Chroms untersucht

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**. 345—346.
2) Journ. Am. chim. Soc. **23**. 358.
3) Proc. Chem. Soc. **16**. 221—222.
4) Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**. 81—124.

P. Straneo[1] die Reduktion von Chromat an Platin- und Quecksilberkathoden aus Anlass eines Patents von Street, und findet dessen Angaben bestätigt, dass am Platin eine viel geringere Chromatreduktion als am Quecksilber erfolgt. Zur „Erklärung" macht Verf. die ganz unwahrscheinliche Annahme, dass neben dem Hauptvorgang der Elektrolyse $Na_2CrO_4 = 2Na + CrO_4$ am Platin der sekundäre Vorgang: $2Na + H_2O = 2NaOH + 2H$, am Quecksilber aber: $2Na + 2Na_2CrO_4 + 6H_2O = 6NaOH + Cr_2(OH)_6 + 2O$ (!) an der Kathode erfolge! Natürlich muss man zu der richtigen Erklärung die Ueberspannung heranziehen.

Eine Arbeit von G. Auerbach[2], Ueber die Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei und Chlorblei in Rücksicht auf die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes und die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze, verfolgt den Zweck, das Faraday'sche Gesetz bei den Anodenvorgängen in geschmolzenen Elektrolyten zu bestätigen, und die Gründe zu ermitteln, weshalb Helfenstein bei der Elektrolyse von Jodblei bei 700° schwankende Werthe für die Ausbeute bekommen hat; letzteres gelang nicht. Bei der Elektrolyse von Chlorblei zeigten sich mit frischen Kohlen Verluste an Chlor. Man muss also elektrolysiren, bis die Kohlen vollkommen mit Chlor gesättigt sind. Auch tritt durch Diffusion von Metallnebeln (die übrigens keine Suspensionen, sondern wirkliche Lösungen sind, wie Verf. aus optischen Messungen schliesst) von der Kathode zur Anode Depolarisation auf. Eliminirt man beide Fehlerquellen, so bleibt das Faraday'sche Gesetz gewahrt. Das „Gesetz von Lorenz" bestätigt sich nur angenähert. „Gesetz von Lorenz" nennt Verf. eine Formel $e'/e = \alpha$, worin α die Stromausbeute, ε' die Polarisation, die bei der Elektrolyse wirklich beobachtet wird, die also gegenüber der Zersetzungsspannung e (= der E. M. K. der Kette $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$) durch depolarisirende und andere Nebenerscheinungen verringert ist. Wie die Formel zu Stande kommt, ist dem Ref. nicht ganz klar; jedenfalls kann sie nur unter ganz bestimmten Prämissen gültig sein; denn die Verluste durch Diffusion können nur logarithmisch von den elektromotorischen Kräften abhängig sein, nicht algebraisch.

R. Lorenz rekapitulirt in einer Arbeit Die Elektrolyse geschmolzener Salze kurz die bereits besprochenen zahlreichen Versuche über dieses Thema aus dem Züricher Laboratorium,[3] und bespricht besonders die Depolarisationserscheinungen. Das an der Kathode

1) L'Ellettricità **20**, 40, S. 627, 1901.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**. 1—45.
3) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 753—761.

zerstäubte Metall wirkt auf die Anode verständlicherweise depolarisirend, wenn es dort hingelangt, und wenn der Depolarisator aufgezehrt ist, stellt sich wieder die alte Polarisationsspannung ein. Uebrigens ist es bei möglichst guter Trennung von Anoden- und Kathodenraum gelungen, einen nach Oeffnung des polarisirenden Stromes stundenlang konstant bleibenden Polarisationsstrom zu bekommen, der z. B. bei Bleichlorid 1,2 Volt hat. Gelangen Metallnebel an die Anode, so wird die Depolarisationsspannung um 0,6 Volt erniedrigt. Lädt man diesen „geschmolzenen Akkumulator" nicht lange genug, so wird die Kohleelektrode nicht genügend mit Chlor durchsättigt, und es treten bei den Entladungskurven Unregelmässigkeiten auf. Als auf ähnlichen Störungen beruhend möchte Verf. auch den von Garrard[1] beobachteten zweiten Zersetzungspunkt des Chlorbleis auffassen. Ueberhaupt gehen alle Unregelmässigkeiten, die bei der Polarisation in geschmolzenen Elektrolyten auftreten, mit Materialverlusten Hand in Hand, sind also als Depolarisationen aufzufassen. Die Depolarisation der Anode durch den Metallnebel wird durch die Anodenkohle katalytisch beschleunigt. Optische Messungen weisen darauf hin, dass diese Metallnebel als Lösungen, nicht als Suspensionen aufzufassen sind.

Elektroanalyse.

Allgemeines. — Für die analytische Chemie der Metalle, zu der die Elektroanalyse einen an Bedeutung von Jahr zu Jahr zunehmenden Antheil gewinnt, ist die Neuerscheinung eines Buches von A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie[2] von Wichtigkeit. Das Werk kann als eine Erweiterung und Ergänzung der beiden bekanntesten Bücher des Verf., Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse (das erste überhaupt erschienene Buch über Elektroanalyse) und des Handbuchs der analytischen Chemie betrachtet werden, da es, über den Zweck des Laboratoriumsunterrichtes hinausgehend, weniger die allbekannten Methoden, die im ersten Unterricht gelehrt werden, als die für den Techniker und den Analytiker, der die Anfangsgründe beherrscht, in Betracht kommenden Methoden, speziell die Bestimmungen der selteneren Metalle und die sogenannten „technischen Methoden", behandelt. Dieser erste Band (der zweite ist noch nicht erschienen) behandelt die Metalle Ag, Pb, Hg, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Se, Te, Ge, Mo, W, V, Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, Zn, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Cr, U, Jn, Tl,

1) Jahrb. 7. 228.

2) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

Ga, Ce, La, Pr, Ne, Sa, Sc, Y, Yb, Th, Zr, Be, Nb, Ta, Ti, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na, Li, Cs, Rb, NH_4.

Hugh Marshall beschreibt die Einrichtungen zur Analyse durch Elektrolyse[1] an der Universität Edinburgh.

M. A. Hollard hat in einer Arbeit über die Prinzipien der Elektroanalyse[2] eine hübsche Zusammenstellung über die Bedeutung der Ionenkonzentration für die Spannung, mit welcher Metalle ausgeschieden werden, und über die Vorschriften, die sich für die Metalltrennung durch Variation der Spannung ergeben, geliefert. Neues ist jedoch in der Arbeit nicht enthalten.

Auch C. Nathan[3] hat eine Zusammenstellung der bekannten Methoden der Metallanalyse durch Elektrolyse veröffentlicht. Auch hierin sind neue Methoden nicht zu finden.

Neue Elektroden für elektrolytische Fällungen. A. Hollard[4] beschreibt eine Elektrodenanordnung, die vor den Platinschalen erhebliche Vortheile haben soll. *A* (Fig. 73) ist ein Platiniridiumkonus, *B* ein dreiarmiges Gestell, das mit der im Konus befindlichen Platinspirale die andere Elektrode bildet. Die Durchmesser des Konus sind 4,3 und 3,2 cm, seine Höhe 6,5 cm. Verf. giebt an, dass das Metall aussen und innen gleichmässig dick am Konus niedergeschlagen wird. Nach Meinung des Referenten hat diese Anordnung mit den sogenannten Mansfelder Elektroden den Fehler gemeinsam, dass am unteren Rande des Konus die Stromlinien am dichtesten auftreten, wodurch dort leicht schwammiger oder dendritenförmiger Niederschlag entsteht.

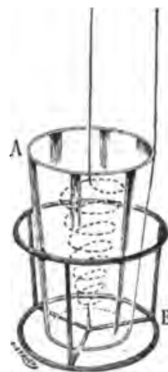


Fig. 73.

Bevor wir über die einzelnen elektroanalytischen Vorschläge berichten, die im verflossenen Jahre aufgetaucht sind, müssen wir eine Arbeit von E. Goecke[5] Ueber den Genauigkeitsgrad elektroanalytischer Arbeitsmethoden, sowie über die kathodische Abscheidung von

1) Journ. Soc. chem. Industr. **19**. 992—993 (1900).

2) Rev. gén. des Sciences **12**. 94—98.

3) Electrochim. and Metallurg. **1**. 46—47, 59—60.

4) Bull. de la Société chimique de Paris (3) **23**. 291—293, Annales de Chemie analyt., vom 15. Sept. 1900 und La Revue générale des Sciences, 30. Januar 1901.

5) Diss. Bonn 1900.

Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor erwähnen, in der der Verf. die Elektroanalyse im Allgemeinen seiner Kritik unterzieht. Schon der Gedankengang, der zu dieser Untersuchung geführt hat, ist nicht ganz einwandsfrei. Verf. leitet auf etwas umständlichem Wege eine Formel für die Polarisation an der Kathode ab, die dasselbe zeigen soll, was man aus der Nernst'schen Formel direkt ersehen kann, nämlich dass die elektromotorische Kraft eines Metalles gegen eine Lösung unendlich sein würde, wenn keine Ionen des Metalles in der Lösung wären. Verf. leitet daraus ab, dass die kathodische Fällung eines Metalles aus einer Metallsalzlösung nie absolut quantitativ sein kann, was ja nicht zu bezweifeln ist, aber schliesst daraus, dass bei der nach den üblichen Fällungsmethoden erreichten Genauigkeit die mangelhafte Ausfällung des Metalles durch kathodische Verunreinigungen kompensirt sein muss. Diese Verunreinigungen kennen zu lernen, ist Ziel der Arbeit. Verf. bedenkt nicht, dass bei nur wenige Zehntel Volt oberhalb der Zersetzungsspannung liegender Analysenspannung die nach der Formel sich ergebenden Rückbleibsel der Metalle in der Lösung in den meisten Fällen so gering sind, dass sie für in zehntel, höchstens in hundertstel Milligramm angegebene Analysenresultate völlig in Wegfall kommen, wie eine einfache Ueberschlagsrechnung aus der Nernst'schen Formel lehrt. Infolgedessen ist auch der Versuch, die Genauigkeit der Ausfällung in funktionale Beziehung zu der Natur der Metalle zu bringen, als verfehlt zu betrachten, weil eben die theoretische Genauigkeit durch das Experiment auch nicht annähernd erreicht werden kann.

Die vom Verf. durchgeprüften Methoden sind folgende: 1. Silber, Kupfer, Nickel und Zink in Ammoniumsulfat. Die Resultate mit Silber sind nicht sehr gut, die mit Kupfer bis 20° besser, bei 20 bis 40° jedoch schlecht, die für Nickel ziemlich gut, die für Zink unbrauchbar. 2. Die Ammoniumoxalat-Methode ergab für Kupfer, Nickel, Eisen und Zink in den meisten Fällen ziemlich gute Resultate. 3. Die Versuche, Mangan als Superoxyd abzuscheiden (die Formulirung des Anodenvorganges ist dem Verf. vollkommen misslungen), scheiterten, was der Verf. auf die Schwierigkeiten bei der Ueberführung des MnO_2 in Mn_3O_4 durch Glühen zurückführt, was aber nach Angabe anderer Autoren äusserst leicht gelingt. 4. Blei nach derselben Methode gab vorzügliche Resultate (gewogen wurde das Superoxyd). 5. Verf. brauchte zu Eisenbestimmungen 10—11 Stunden, während sie nach Classen, durch andere Autoren bestätigt, in 3 bis 4 Stunden quantitativ ausgeführt werden können. Auch bestreitet Verf. die Anwendbarkeit von mattirten Schalen für Eisenbestimmungen,

worin ihm Ref. nach den im Aachener Institut vorliegenden Erfahrungen nicht beistimmen kann.

Am interessantesten ist der Haupttheil der Arbeit, die Bestimmung etwaiger kathodischer Verunreinigungen. Zunächst wurde die Mitausscheidung des Kohlenstoffes bei der Analyse des Eisens untersucht. Avery und Dales waren auf Grund ihrer Elektrolysen[1] zu folgenden Resultaten gekommen: Das nach Classen mit Oxalsäure abgeschiedene Fe enthält 0,15 — 0,5 % Kohlenstoff. Das nach E. F. Smith mit Citronensäure abgeschiedene Fe enthält 1,2 — 5 % Kohlenstoff. Ferner hatten sie auch in dem mit Metaphosphorsäure abgeschiedenen Eisen Kohlenstoff gefunden, dessen Herkunft aber nicht recht erklärlich ist. Verwer und Groll[1] hatten nachgewiesen, dass die Oxalsäuremethode, richtig angewandt, keinen Kohlenstoff giebt. Bei den grossen Spannungen von Avery und Dales war sehr wahrscheinlich Glykollsäure entstanden, die Kohlenstoff ausscheidet. Verf. fand nun, dass weder das mit Ammoniumoxalat abgeschiedene Cu, Fe, Ni, Zn, noch das mit Kaliumoxalat abgeschiedene Fe und Zn Kohlenstoff enthalten. Bei den Eisenniederschlägen fand sich zwar spurenweise Kohlenstoff, doch ist derselbe dem Umstande zuzuschreiben, dass durch spurenweise Bildung von Eisenhydroxyd Oxalsäure mitgerissen wird. Analysen aus Weinsäure dagegen ergaben mit 0,2 — 0,5 Amp./qdm und 3,5 — 4,5 Volt einen etwa 1 % Kohlenstoff enthaltenden stahlblauen Eisenniederschlag, aus Citronensäure mit 0,75 Amp./qdm und 3,2 — 4,5 Volt einen ebenfalls stahlblauen Niederschlag mit 0,6 — 0,85 % Kohlenstoff.

Aus Cyankalilösungen erhielt Verf. mit Silber, Quecksilber und Cadmium gute Resultate, sehr schlechte dagegen bei der Trennung von Quecksilber und Kupfer, da hierbei entweder Kupfer mit ausgeschieden, oder Quecksilber nicht vollständig gefällt wurde, wenn die Vorschriften von Smith und Freudenberg befolgt wurden. Worauf diese Abweichung gegen die Angaben dieser Autoren beruht, lässt sich nicht feststellen. Erst bei etwa 0,24 Amp./qdm wurden gute Resultate erzielt. — Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den Elektrolysen aus Phosphorsäure und Sulfidlösungen, nur dass man hier weiss, dass Phosphor und Schwefel an der Kathode durch Reduktion aus den Sauerstoff-Phosphorverbindungen und Sauerstoff-Schwefelverbindungen ausgeschieden werden können. Man kann also von vorn herein sagen, dass aus sulfidischen Lösungen, wo Schwefel nicht mit Sauerstoff verbunden ist, an der Kathode kein Schwefel mit aus-

1) Jahrb. 6. 246.

fällt, aus phosphorsäure- und schwefelsauerstoffhaltigen Lösungen dagegen Phosphor, resp. Schwefel durch Reduktion entsteht. Diesen Schluss hat Verf. nicht gezogen, doch wird er durch seine Versuche bestätigt. Eisenlösungen ergeben in pyrophosphorsaurem Natron bei 2,5—3 Volt und 0,6 Amp./qdm in 12 Stunden einen Eisenniederschlag mit 0,11—0,16 % Phosphor, Nickellösungen mit 0,9 Amp./qdm, 3—3,4 Volt in $3^1/_2$ Stunden 0,13—0,14 % P. Eisenlösungen in metaphosphorsaurem Natron mit 2,5—3 Volt und 0,6 Amp./qdm in 12 bis 13 Stunden 0,14—0,26 % P, Kupfersalz in Orthophosphorsäure bei 0,6 Amp./qdm, 2—3 Volt in 4 Stunden 0,21—0,265 % P. Bei Metaphosphorsäure waren die Niederschläge im Allgemeinen zu leicht, also die Analyse war unvollständig, in Orthophosphorsäure dagegen zu schwer. — Die Classen'sche Sulfitmethode für die Ausfällung des Zinns und Antimons gab sehr gute Resultate, und, wie oben bemerkt, keinen Schwefelgehalt. Die ebenfalls von Classen angegebene Trennung der beiden Metalle gab zwar bessere Resultate, als die chemischen Methoden, aber es konnte die Mitausscheidung des Zinns nicht immer vermieden werden. Diese Erfahrung stimmt nicht mit denen anderer Autoren überein, vergl. z. B. Piloti.[1]

Gegen die Arbeit von Goecke wendet sich in einer scharfen Erwiderung A. Classen.[2] Er betont, dass die Ueberführung von Mangansuperoxyd in Oxyduloxyd, bei der Goecke Schwierigkeiten gefunden hat, eine leicht in 3—4 Minuten auszuführende Operation ist, und besonders leicht aus elektrolytisch ausgeschiedenem Superoxyd erfolgt. Ebenso hat sich die Classen'sche Trennung von Antimon und Zinn wegen ihrer Leichtigkeit bereits in der Technik eingebürgert. Ueberhaupt sind die elektroanalytischen Methoden im Gegensatz zu den Ausführungen Goecke's in der Technik sehr verbreitet, werden z. B. als Schnellmethoden zur Untersuchung von anzukaufenden Erzen in vielen Werken ausschliesslich benutzt, so dass Goecke's Behauptung, dass den elektroanalytischen Methoden noch nicht der Grad der Genauigkeit und die praktische Bedeutung zukommen, die ihnen von Classen und seiner Schule beigelegt werden, durchaus mit den Erfahrungen in Widerspruch steht.

Bei Untersuchungen über die Bildung von Kohlenstoff bei der Elektrolyse von Ammoniumoxalatlösungen[3] hat H. Verwer

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27. 240 (1894).
2) Chem. Zeitung. 25. Nr. 16.
3) Jahrb. 6. 246.

neuerdings konstatirt,[1] dass nicht etwa die bei der Elektrolyse innegehaltene Spannung alleinige Ursache der Mitausscheidung von Kohlenstoff bei der Eisenanalyse von ammoniumoxalathaltigen Lösungen sei, sondern dass der Kohlenstoff erst auftritt, wenn (nahezu) alles Eisen aus der Lösung ausgefällt ist. So erhielt er bei 7,5—8 Volt oft kohlenstofffreies Eisen, andererseits bei 3,2 Volt Kohlenstoff, wenn er zu lange elektrolysirte. In der nach vollkommen durchgeführter Elektrolyse abgegossenen Lösung befindet sich stets nur Ammoniumcarbonat und -bicarbonat, und diese geben, mit kohlenstofffreiem Eisen als Kathode elektrolysirt, Kohlenstoff in das Eisen (Natriumcarbonat und -bicarbonat ebenfalls, aber weniger). Bei aufmerksamem Arbeiten bekommt man jedoch leicht kohlenstofffreie Niederschläge. Aus tartrathaltigen Lösungen bekommt man stets Kohlenstoff, auch wenn noch Eisen in Lösung ist. Ausser Eisen nehmen auch Kupfer, Zink, Kobalt und Nickel Kohlenstoff auf. Wahrscheinlich bilden sich Carbide.

C. A. Kohn[2] stellt Schwefelsäure von bekanntem Titar zur Einstellung von Normallösungen dadurch her, dass er Kupfersulfat elektrolysirt, das Kupfer wiegt und aus demselben die frei gewordene Schwefelsäure berechnet. Natürlich muss das Kupfersulfat sehr rein sein. Die Methode ist aber schon recht alt, von Hart und Croasdale[3] ausgearbeitet und von Hart später vervollkommnet.[4] C. G. Hopkins[5] findet jedoch in einer kritischen Vergleichung der verschiedenen Methoden zur Darstellung von Normallösungen, dass die Methode mit den anderen, die auf Wägung beruhen, nicht verglichen werden kann. Er findet bei den Versuchen Versuchsfehler von über 1 %, während die gewöhnliche Silberchloridmethode nicht mehr wie 0,02 % Fehler liefert. R. K. Made[6] schreibt für die Herstellung von 1,0 normal-, 0,5 normal-, 0,1 normal-Schwefelsäure folgendes vor. Um 0,1 H_2SO_4 zu bekommen, werden 12,487 g $CuSO_4 5H_2O$ in etwa 750 ccm Wasser in einem Becherglas mit einem Kupfercylinder und Platinanode mit $1^1/_2$ Amp. 8 Stunden elektrolysirt. Die Säure wird in einen Literkolben gegossen, und bis zur Marke aufgefüllt. Den angeführten Zahlen nach ist die Methode sehr gut. Um daraus $^1/_{10}$ normale Salzsäure oder Salpetersäure zu

1) Chem. Zeitung. **25**. Nr. 75.
2) Journ. Soc. chem. Industr. **19**. 962—963 (1900).
3) Journ. für anal. Chem. **4**. 424 (1890).
4) Ib. **6**. 421 (1892).
5) Journ. of Amer. Chem. Soc. **23**. 727—739 (1901).
6) Ib. **23**. 12—15.

bekommen, setzt man vor dem Auffüllen 12,215 g krystallisirtes Baryumchlorid oder 13.076 g Baryumnitrat hinzu und filtrirt das Baryumsulfat ab.[1]

Eine von Berthelot beschriebene einfache Methode zur qualitativen Analyse von Gasen durch Entladungen[2] besteht darin, dass er durch das Gas oder Gasgemisch Funken überschlagen lässt, und die Reaktionsprodukte auf gewöhnlichem chemischen Wege bestimmt. Die meisten Reaktionen sind unsern Lesern bekannt. So bildet Sauerstoff mit Stickstoff gemischt die rothen Nebel von NO_2, H mit N giebt NH_3, Argon mit Benzin oder Quecksilberdampf gemischt zeigt eine grünliche bei Tageslicht sichtbare Luminescenz, Helium leuchtet orange. Zusammengesetzte Gase erleiden im Allgemeinen Zersetzung. In einigen Fällen soll die Methode auch zu quantitativen Bestimmungen sich eignen.

G. Brautlecht will durch Röntgenstrahlen Arsenvergiftungen[3] nachweisen. Die Metalle mit hohem Atomgewicht lassen Röntgenstrahlen nicht durch. Durchleuchtet man mit Arsen vergiftete Thiere oder die Mägen vergifteter Menschen, so verrathen sich die kleinsten Arsenmengen durch charakteristische Schatten. Auch in Speisen konnte so Arsen nachgewiesen werden. Wenn auch die Sicherheit chemischer Arsenproben bei weitem nicht erreicht wird, so schliesst doch das Fehlen der Schatten ohne weiteres eine etwa vermuthete Arsenvergiftung aus.

Abscheidung einzelner Metalle. — E. H. Miller und R. W. Page[4] haben mehrere chemische Methoden für die Bestimmung des Cadmiums nachgeprüft und die elektrolytische Cyanidmethode zum Vergleich herangezogen. Es zeigte sich aber, dass weder die Carbonat-, noch die Austin'sche Phosphatmethode der elektrolytischen auch nur annähernd an Genauigkeit gleichkommt. Nur eine modifizirte Phosphatmethode, die Verff. ausgearbeitet haben, gab fast so gute Resultate. Verff. benutzten bei der Elektroanalyse eine Cadmiumchloridlösung von 0,2088 g Cadmium, verdünnten auf 150 ccm, setzten so viel KCN zu, dass der Niederschlag sich gerade wieder löste, und elektrolysirten mit 0,1—0,16 Amp./qdm 16 Stunden lang. Zu grosser Ueberschuss an KCN, sowie die Anwesenheit fremder

1) Journ. of Amer. Chem. Soc. **23**. 343—347.
2) Ann. phys. chim. 7. **23**. 433—445.
3) Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen 4. 253—257; Beiblätter **25**. 184.
4) Chem. News **84**. 312—318.

Salze ist nicht gut. Will man das Cadmium im Sulfid bestimmen und löst zu dem Zweck mit Salzsäure, so muss der Ueberschuss der letzteren abgedampft, nicht neutralisirt werden. Die Resultate bewegen sich zwischen 0,2086 und 0,2090.

K. Wimmenauer hat die bisher empfohlenen Methoden zur elektroanalytischen Bestimmung des Wismuth[1] nachgeprüft, und bei allen mehr oder weniger grosse Uebelstände gefunden. Entweder, wie bei den Methoden von Thomas, Smith und Kerr (Auflösung in Schwefelsäure und Abscheidung aus der schwefelsauren Lösung), macht die Herstellung der Lösung Schwierigkeiten, oder es scheidet sich Superoxyd an der Anode ab, wie bei einer andern Methode von Smith, oder die Analyse dauert zu lange, wie bei der Classenschen Methode, und schliesslich konnte Verf. bei allen diesen Methoden kein sehr gutes Metall bekommen, sondern es war entweder schwammig, oder wuchs in leicht abfallenden Krystallen aus. — Verf. verwendet eine Anode, die zugleich als Rührwerk wirkt, und erreicht dadurch aus einer Lösung von 0,1 g Bi_2O_3 in 1—0,5 ccm konz. Salpetersäure mit mindestens 0,05 Amp. bei 50° in höchstens vier Stunden vorzügliche Niederschläge bis zu 0,4 g Bi. Die Fehler überstiegen in 20 Versuchen nicht 0,4%, bewegten sich meistens zwischen 0,1 und 0,2%. Eine zweite Methode beruht auf der Anwendung eines Lösungsmittels aus 2 Theilen Wasser und 1 Theil Glycerin, welches Wismuthnitrat leicht löst. Man elektrolysirt zuerst mit 0,1, später mit [illegible]5 Amp. Auch hier bewegen sich die Fehler um 0,2% herum. Zum Schluss redet Verf. der Anwendung einer bewegbaren Anode bei Analysen überhaupt das Wort. Bei der Wismuthanalyse verhindert die Bewegung besonders die Superoxydausscheidung, da an die Anode immer frische, das Superoxyd leicht lösende Säure gelangt.

Eine von Smiths vor 20 Jahren beschriebene Methode der Molybdänbestimmung aus Ammoniummolybdat ist seitdem im Harrison-Laboratorium weiter durchgearbeitet worden. Lily G. Kollock und E. F. Smith[2] berichten darüber folgendes: Natriummolybdat, $Na_2MoO_4 2H_2O$, wurde bei den weiter unten tabellarisch zusammengestellten Versuchen so verdünnt, dass 0,1302 g Molybdäntrioxyd sich in 125 ccm der Lösung befanden, und einige Stunden mit 0,1 Amp. und 4 Volt bei 75° elektrolysirt. Es entstand kein Niederschlag. Sowie aber zwei Tropfen konzentrirte Schwefelsäure

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27. 1—21.
2) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 23. 669—671.

hinzufügt wurden, die der Flüssigkeit eine dunkelblaue Färbung verliehen, bedeckte sich die Kathode mit einem schwarzen Niederschlag, dem Sesquioxydhydrat, und die Flüssigkeit wurde wieder farblos; Prüfung mit Ammoniumthiocyanid, Zink und Salzsäure ergab, dass die Lösung molybdänfrei wurde. Der Niederschlag liess sich sehr gut auswaschen, was ohne Stromunterbrechung geschah. Der ungetrocknete Niederschlag wurde mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, zum Trocknen verdampft und auf einer Eisenplatte bis zur Entfernung der Säure erwärmt. Weisse Molybdänsäure blieb zurück. Zuweilen zeigen sich auch blaue Theilchen in der Masse, die eine weitere Befeuchtung mit HNO_3 und Erwärmung nöthig machen.

Molybdäntrioxyd angewandt	Molybdäntrioxyd gefunden	H_2SO_4 ccm	Verdünnung	Temperatur	Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Zeit Stunde
0,1302	0,1299	0,1	125	70	0,000206	2,0	4,75
0,1302	0,1302	0,1	125	80	0,00042	2,25	2,5
0,1302	0,1302	0,1	125	70	0,00037	2,2	4,5
0,2604	0,2603	0,2	125	75	0,00037	2,0	7
0,1541	0,1541	0,2	125	85	0,00037	1,9	2,66
0,1541	0,1540	0,2	125	80	0,00033	2,1	4

Zur Bestimmung des Molybdäns in dem Mineral Molybdänit (MoS_2) wurde das Erz mit einer Mischung von Alkalicarbonat und Nitrat geschmolzen zur Bildung von Alkalimolybdat und -sulfat. Sollte der Schwefel nicht bestimmt werden, so wurde die Schmelze aufgelöst, die unlöslichen Oxyde abfiltrirt, Schwefelsäure dem Nitrat zugefügt und elektrolysirt. Sollte auch der Schwefel bestimmt werden, so wurde statt der Schwefelsäure Essigsäure nach und nach während der Elektrolyse zugefügt. Auch hier bekam man einen gut haftenden Niederschlag. Probeversuche mit reinem Natriummolybdat und Essigsäure ergaben:

Molybdäntrioxyd angewandt	Molybdäntrioxyd gefunden	20 proz. Essigsäure ccm	Verdünnung	Temperatur	Stromdichte Amp./qcm	Spannung Volt	Zeit Stunde
0,1541	0,1541	1	125	85	0,0007	4,4	7,5
0,1541	0,1540	1	125	85	0,0007	4,4	3
0,1541	0,1543	1	125	80	0,00047	2,5	6

Im letzten Versuch war Na-acetat hinzugefügt, um den Einfluss des Ueberschusses zu ermitteln. In dieser Art wurde das Erz behandelt, mit Essigsäure angesäuert, die Kohlensäure ausgekocht, und elektrolysirt:

Molybdänit in g	Molybdän gefunden	Schwefel gefunden
0,2869	57,37 %	38,28
0,1005	57,15 „	38,33
0,1388	56,83 „	37,87

Die elektrolytische Molybdänbestimmung scheint also die bekannten chemischen Methoden an Genauigkeit, jedenfalls aber an Schnelligkeit zu übertreffen.

Auch das Uran lässt sich, wie Smith früher nachwies,[1] als Oxyd elektroanalytisch bestimmen. Lily G. Kollock und E. F. Smith theilen jetzt[2] einige Beleganalysen mit: 0,1—0,3 g Ur_3O_8 mit 0,1—0,2 ccm 29prozentiger Essigsäure auf 125 ccm verdünnt, wurde mit 0,05 bis 0,5 Amp. pro 100 qcm und 4—16 Volt bei 70° 4—7 Stunden lang elektrolysirt; die Fehler liegen zwischen +0,0002 und —0,0006 g Ur_3O_8. Eine Trennung von Eisenoxyd in essigsaurer Lösung gelang nicht, da das basische Eisensalz oberhalb 50° sich ausschied, auch wurde die Uranoxydabscheidung verzögert. Chromalaun verhindert die Abscheidung vollständig, und das Chromoxyd wird zu Chromsäure oxydirt. Bestimmung des Urans als Ur_3O_8 aus der neutralen Uranylnitrat-, resp. -sulfatlösung bei 75° gab ebenfalls gute Resultate. Die Spannung ist 2,25 Volt, Stromdichte 0,02—0,04 Amp. pro 100 qcm. Die Trennung des Urans von Calcium, Baryum, Magnesium und Zink in essigsaurer Lösung gelang ebenfalls vorzüglich, nicht dagegen von Kobalt und Nickel. Spannung 2—4 Volt, Temperatur 70°.

In einer Arbeit über die Analyse von uranhaltigen Substanzen (Abscheidung und Trennung des Urans[3]) hat E. F. Korn auf Grund eingehender und sorgfältiger Prüfung der bisher vorgeschlagenen Methoden einen verhältnissmässig einfachen und schnellen Weg für die technische Bestimmung des Urans in Uranerzen, besonders im Pecherz, ausgearbeitet. Die Trennung von den alkalischen Erden und den Alkalien gelingt am besten auf elektrolytischem Wege nach der von Smith vorgeschlagenen Methode. Zu der etwa 0,1 g Uran enthaltenden Lösung von Urannitrat wird 1—2 g Natriumacetat (bei Anwesenheit von Alkalien ist es nicht nöthig) und 1—2 ccm 50prozentige Essigsäure gegeben und auf 200 ccm aufgefüllt. Dann wird bei 65° in einer Platinschale mit 0,004 bis

1) Jahrb. **5**. 216.
2) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **23**. 607—609.
3) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **23**. 685—726.

0,005 Amp./qcm und 6—8 Volt 5—8 Stunden elektrolysirt. Ist mehr, z. B. 0,15 g Uran in der Lösung, so kann man etwas mehr Strom, 0,007—0,01 Amp./qcm, verwenden. Bei noch grösseren Mengen tritt oft schlechte Abscheidung ein. Das Uran scheidet sich im ersten Moment als gelbes Uranoxyd, dann als schwarzes Protosesquioxyd ($U_3O_4 3H_2O$) ab. Man erwärmt die Platinschale auf Rothgluth, wodurch die sämmtlichen Hydrate sich in U_3O_8 umwandeln, und lässt im Exsikkator erkalten. Die Fehler überstiegen nie 0,3%, hielten sich meistens innerhalb 0,1—0,15%.

Zur Bestimmung von Arsen[1] nimmt O. Ducru die eingedampfte Arsenlösung mit wenig Wasser auf, zersetzt die Carbonate durch HCl und setzt NH_3 bis zu schwach alkalischer Reaktion auf Lackmus zu. Auf 100 mg Arsen werden 10 ccm einer Lösung von 75 g Kobaltchlorid in 1 l Wasser, 3% einer 20prozentigen NH_3-Lösung und etwas Ammoniumchlorid zugesetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade und wäscht die Krystalle, die die Zusammensetzung $(AsO_4)_2Co_3 + NH_3 + 7H_2O$ haben, mit kaltem Wasser aus. Dann löst man die Krystalle in heisser Salzsäure und bestimmt das Kobalt elektrolytisch.

H. Ost und W. Klapproth haben ihre Versuche,[2] die Störung der elektroanalytischen Metallabscheidung infolge Hinzudiffundirens der Anodenprodukte durch Anwendung eines Diaphragmas zu verhindern, fortgesetzt[3] (Die Fällung des Zinns aus seinen Sulfosalzen und seine Trennung vom Antimon). Es ist natürlich stets ultimum refugium, bei der Elektroanalyse zu einem Diaphragma seine Zuflucht zu nehmen, besonders in solchen Fällen, wo das auszufällende Metall sich im Anion befindet, also zur Anode wandert, und, einmal im Anodenraum, sich der Bestimmung entzieht. Bei der Abscheidung des Antimons aus seinem Sulfosalze, wo das an der Anode gebildete Polysulfid das Kathodenmetall leicht wieder löst, hat das Diaphragma den Verff. gute Dienste geleistet. Um das einfache Diffundiren des Salzes aus dem Kathoden- in den Anodenraum zu erschweren, hielten sie in letzterem die Flüssigkeit höher. Nach den Versuchen der Verff. scheint es, als ob das Antimonsulfosalz und ebenso das Zinnsulfosalz, wenn genügend Alkalisulfide vorhanden sind, sich so unmerklich an der Leitung betheiligen, dass während der Versuche kein Metall in den Anodenraum überführt wird. Bei

1) Comptes rendus **131**. 886—888.
2) Jahrb. **7**. 267.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. **1901**. 817—828.

der Benutzung von Platinanoden traten unter Auflösung des Platins heftige Stromstösse auf, wenn der Anodenelektrolyt Ammonsulfid enthielt, nicht, wenn es reine Na_2S-Lösung war. Kohleanoden zeigten die Stromstösse nicht.

Zur Trennung von Zinn und Antimon benutzten Verff. die Thatsache, dass aus einer nur Na_2S haltenden Sulfidlösung kein Zinn ausfällt. Verff. bringen die gemischten Sulfide mit Na_2S in Lösung, elektrolysiren die eine Hälfte direkt, indem sie sie in den Kathodenraum ihres (eingehend beschriebenen) Elektrolysirgefässes bringen, und scheiden so nur Antimon aus, in der Kälte mit etwa 0,1 bis 0,2 Amp. Die Anodenlösung erhält nur Na_2S-Lösung. Die andere Hälfte wird mit so viel $(NH_4)_2SO_4$ versetzt, dass alles Na_2S in Na_2SO_4 umgesetzt wird, man trägt noch 10 ccm $(NH_4)_2S$-Lösung mit 2 g $(NH_4)_2S$ und 40 g krystallisirtem Glaubersalz ein, erwärmt auf 70° und elektrolysirt. Die Anodenlösung enthält Ammoniumsulfid und Glaubersalz, Stromstärke 0,3—0,5 Amp., Zeitdauer 2 Stunden. Mit den Metallen fällt gewöhnlich Schwefel aus, wodurch die Niederschläge oft bis zu 25 % zu schwer gefunden werden. Elektrolysirt man jedoch lange genug, so verschwindet der Schwefel wieder; es sind aber bei der gemeinsamen Fällung der Metalle Fehler bis zu 0,5 % nicht ausgeschlossen.

Hollard sucht die hauptsächlichste Ursache der Wiederauflösung des Metallniederschlages bei der Elektroanalyse des Antimons[1] in der Classen'schen Anordnung, da das an der Anode gebildete schwere Polysulfid auf die Kathode sinkt und die Auflösung veranlasst. Das soll sich durch andere Anordnung der Kathode vollkommen vermeiden lassen. Ein zweiter Uebelstand ist der, dass aus Erzen auch Kupfer von dem Elektrolyten gelöst wird, das dann mit dem Antimon gleichzeitig ausfällt. Verf. schlägt vor, eine Lösung von 13 g KCN und 20 ccm konzentrirter Natriumhydrosulfidlösung in 220 cm Wasser zu nehmen, in welcher das Kupfer nur als komplexes Ion vorhanden sei, und sich so nicht vor oder gleichzeitig mit dem Antimon ausscheide (?), wenn man nicht zu hohe Spannungen anwendet. Um Antimon im käuflichen Zinn zu bestimmen, wird eine Lösung von 3 Vol. NaHS (Dichte 1,22) und 1 Vol. 20 prozentiger Cyankalilösung vorgeschlagen, die dann mit 0,05 Amp. in seinem S. 341 beschriebenen Apparat elektrolysirt wird. Gegen die Wiederauflösung des Antimons kann natürlich das Cyankali nicht helfen.

---

1) Ecl. électr. **26.** 165—166.

Trennungen. — Die Fällung und Trennung von Silber auf elektrolytischem Wege haben W. H. Fulweiler und E. F. Smith[1] einer neuen gründlichen Durcharbeitung unterzogen. Verff. schieden Silber aus, trennten es von Kupfer unter Variirung des Verhältnisses der Metallmenge, ferner von Kupfer und Cadmium, von Kupfer, Cadmium und Zink, sowie von Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel in Cyankalilösung. Die Beleganalysen zeigen eine vorzügliche Uebereinstimmung zwischen den angewendeten und niedergeschlagenen Silbermengen. Da die Methode bekannt ist, dürfte Wiedergabe der Einzelheiten unnöthig sein. Spannung war 1,2—1,25 Volt.

Die gelegentlich von andern Forschern, besonders Goecke (vgl. S. 341) gefundenen Schwierigkeiten für die elektrolytische Trennung von Quecksilber und Kupfer in Cyankalilösung werden von C. Roscoe Spare und E. F. Smith[2] geleugnet. Auch ist die Zeitdauer der Analyse nicht sehr gross (3—4 Stunden). Von den Beleganalysen sei folgendes erwähnt:

Angewandt			Verdünnung	Amp./qcm	Volt	Gefunden (Durchschnitt)
Hg	Cu	KCN				Hg
0,1211	0,1520	2,5	125	0,00012	1,2	0,1208
				bis	bis	0,1211
				0,0004	1,9	0,1211
0,1211	0,3040	3,5	125	0,00012	1,2	0,1202
				bis	bis	0,1205
				0,00024	1,5	0,1210
0,0453	0,3040	3,5	125	0,0001	1,1	0,0453
				bis	bis	0,0455
				0,00024	1,5	0,0449
0,0453	0,5115	6,0	125	0,0001	1,1	0,0453
				bis	bis	0,0447
				0,00024	1,5	0,0454
0,1211	0,0483	2,3	125	0,00004		0,1210
				bis		0,1213
				0,00024	1,5	0,1205

Aehnlich gut war das Resultat bei einer Trennung von Quecksilber mit Kupfer und Cadmium, sowie mit Kupfer, Cadmium und Zink. Verff. wenden sich auch gegen die Angaben Goecke's über die Mitausfällung von Kohle, Phosphor etc., die zum Theil durchaus nichts Neues böten (im Falle des Eisens), zum Theil unrichtig seien.

1) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **23**. 582—585.
2) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **23**. 579—582.

D. Balachowsky ist es gelungen Nickel und Kobalt elektrolytisch zu trennen.[1] Setzt man der 0,3 Metall enthaltenden essigsauren Lösung der beiden Metalle 3 g Rhodanammonium, 1 g Harnstoff und so viel NH_3 hinzu, um die Essigsäure zu neutralisiren, und elektrolysirt in einer Platinschale mit 1 Volt im Maximum und 0,8 Amp./100 qcm bei 70—80°, so erhält man in 1 ½ Stunde kobaltfreies, aber schwefelhaltiges Nickel. Letzteres wird wieder in HNO_3 gelöst, der Schwefel abfiltrirt und nach bekannter Methode das Nickel elektrolytisch bestimmt. In der vom ersten Niederschlag abgegossenen Lösung bestimmt man das Kobalt, nachdem das Rhodanammonium durch HNO_3 zerstört und der Schwefel abfiltrirt ist, ebenfalls nach bekannten Methoden.

A. Rosenheim und E. Huldschinsky[2] benutzen zur Trennung von Nickel und Kobalt den Umstand, dass komplexe Kobaltsalze des Typus $Na_2Co(SCN)_4$ in Aceton, Aether und Alkohol leicht löslich sind, die analogen Nickelsalze aber nicht. Man kann die Salze durch Ausschütteln trennen, nimmt aber dazu, da die komplexen Anionen in verdünnter Lösung dissociiren, konzentrirte Lösungen; am besten eignet sich zum Ausschütteln eine Mischung von 25 Vol. Aether mit 1 Vol. Amylalkohol. In den getrennten Lösungen werden die Metalle elektrolytisch bestimmt. Reichsnickelmünzen enthalten 0,075—0,079 % Kobalt.

Zur Trennung des Bleies von Mangan empfiehlt J. Moltke-Hansen[3] folgende Vorschrift: Bei Gegenwart von weniger als 0,03 g Mangan versetzt man die Lösung mit 25—27 ccm HNO_3 der Dichte 1,42 (55—60 ccm der Dichte 1,19), verdünnt auf 150 ccm und elektrolysirt 35—40 Min. mit 2 Amp. bei ca. 70°. Ist mehr Mangan vorhanden, so bilden sich leicht Manganoxydflocken, die man durch Hinzufügen von Salpeteräure und etwas Oxalsäure löst. Der Niederschlag soll gut haften und bei sorgfältigem Auswaschen gute Resulate geben.

Um bei der Analyse von industriellem Kupfer Fehler bei der Bestimmung von Pb, Ni, Co zu vermeiden, die durch Anwesenheit von Mangan entstehen könnten, giebt P. Truchot[4] folgende Vorschrift: 5—10 g Kupfer (oder Erz) wird in Salpetersäure, zum Schluss unter Zusatz eines Oxydationsmittels wie Brom oder H_2O_2 gelöst. Das Filtrat wird elektrolysirt und das abgeschiedene Superoxyd mit Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure abgeraucht.

1) Comptes rendus **132**. 1492—1495.

2) Pharm. Centralbl. **42**. 393.

3) Chem. Ztg. **25**. 393—394.

4) Ann. chim. anal. appl. **5**. 444—445.

Man wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, löst das Bleisulfat in Ammoniumacetat und elektrolysirt nach Zufügung von NH_3; man erhält so manganfreies Blei. Vom Filtrat wird ein Theil (mit etwa 10 g Substanz) in Schwefelsäure abgeraucht, das As, Sb und Sn durch H_2S gefällt, Eisen durch Ammonkarbonat ausgefällt, Ammonium zugesetzt, das Mangan als Phosphat gefällt, und Ni und Co elektrolytisch abgeschieden. Hollard macht darauf aufmerksam[1], dass bei der Prüfung technischer Kupferproben der Regulus kein Mangan enthält, sondern dasselbe sich in der Schlacke befinde; so dass bei vorsichtiger Befreiung des Kupfers von Schlacke die Vorsichtsmaassregeln von Truchot nicht nöthig seien.

Eine schnelle und exakte Methode zur quantitativen Bestimmung von Kupfer in Kiesen durch Fällung mit Aluminium und nachfolgende Elektrolyse von O. N. Heidenreich[2] ist folgende: Verf. löst 2—5 g des Kieses in Königswasser, dampft die Salpetersäure ab, nimmt mit 5 ccm verdünnter Salzsäure und 10 ccm Wasser auf, spült das Ganze in einen Erlenmeyer, verdünnt auf 100 ccm und erwärmt mit überschüssigem Aluminiumblech auf dem Sandbade. Ist die Lösung farblos, also alles Eisenoxyd reduzirt, so wird filtrirt, der Rückstand (Kupfer und Aluminium) bis zur Entfernung des Chlors ausgewaschen, das Filter verascht und das Kupfer und Aluminium in Salpetersäure gelöst. Dann wird, wie gewöhnlich, das Kupfer elektrolytisch bestimmt.

Um Silber in silberarmen Kupferkiesen zu bestimmen, behandelt Hollard[3] 100 g Kies in einer Mischung von 100 ccm konzentrirter H_2SO_4 und 300 ccm Königswasser und raucht ab. Der Schwefel entweicht als SO_2. Der Rückstand wird mit 75 ccm Wasser, 5 ccm HCl und 20 ccm HNO_3 ausgewaschen. Der Rückstand, der AgCl und $PbSO_4$ enthält, wird mit Natronlauge von 12° Bé behandelt, welche das Bleisulfat löst, dann das Silberchlorid mit Cyankali ausgezogen. Die Bestimmung der Metalle kann dann elektrolytisch erfolgen. Um Ag in silberarmem Bleiglanz zu bestimmen, werden 100 g Glanz mit 140 ccm HNO_3 und 6000 ccm Wasser gelöst, die Lösung ohne zu filtriren mit einigen Tropfen konzentrirter Bleichloridlösung versetzt und auf 80° erwärmt, bis das AgCl sich zusammengeballt hat. Das AgCl wird abfiltrirt, in KCN gelöst und elektrolysirt. Im Allgemeinen wird man aber wohl die hüttenmännische Abtreibmethode in solchen Fällen vorziehen.

---

1) Ann. chim. anal. appl. **6**. 162—163.
2) Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**. 15.
3) Ann. chim. anal. appl. **6**. 251—253.

Strahlende Energie und chemische Energie. Gase. Entladungen.

Chemie der Röntgen- und Kathodenstrahlen.

L. Benoist berichtet in drei interessanten Arbeiten über eine Methode zur annähernden Bestimmung des Atomgewichtes von Elementen mit Hilfe von X-Strahlen. Die beiden ersten Arbeiten tragen den Titel: Ein Gesetz für die Durchlässigkeit von Stoffen für Röntgenstrahlen[1], die dritte: Eine Methode zur Bestimmung von Atomgewichten, begründet auf dem Gesetz der Durchlässigkeit von Stoffen für X-Strahlen.[2] In früheren Arbeiten[3] hat der Verf. gezeigt, dass die Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen, abgesehen von wenigen Ausnahmen, nicht bloss eine Funktion der Masse des durchleuchteten Körpers ist, sondern dass die „Absorptionskraft“ oder „spezifische Undurchsichtigkeit“ sich ebenfalls sehr mit der Dichtigkeit des Stoffes ändert. Die Stoffe besitzen eine Eigenschaft, welche Verf. „Radiochroismus“ nennt, weil sie vergleichbar ist der Farbe der lichtdurchlässigen Körper, und die sich darin äussert, dass sich die Undurchlässigkeit zweier Körper mit der Masse derselben und mit der Art der X-Strahlen ändert, und die Aenderung um so grösser ist, je grösser die Dichte des Körpers. Verf. hat eine grosse Anzahl Körper untersucht und ihre „äquivalente Durchlässigkeit“ bestimmt. Er definirt die äquivalente Durchlässigkeit eines Körpers durch die Masse, ausgedrückt in Decigrammen eines Prismas von 1 qcm Basis, welche X-Strahlen von bestimmten Eigenschaften, die parallel der Axe des Prismas verlaufen, in bestimmtem Grade absorbirt, z. B. ebenso stark absorbirt, wie ein Paraffinprisma von 75 mm Höhe, das als Normalmaass (étalon) dient. Verf. fand folgende Sätze: 1. Die spezifische Undurchsichtigkeit eines Körpers für X-Strahlen (unter den oben angegebenen Bedingungen) ist unabhängig von seiner physikalischen Beschaffenheit (gleich für Eis oder Wasser, unabhängig von der Temperatur). 2. Dieselbe ist unabhängig von der Gruppirung der Atome (von der Form der Krystalle, dem allotropen Zustande, z. B. gleich für Korund und Aluminiumoxyd, für rothen oder gelben Phosphor, für Kohle, Graphit

1) Comptes rendus **132**. 324—327 und 545—548.

2) Ib. **132**. 772—774.

3) Ib. 17. Februar 1896, 18. Januar 1897.

und Diamant, und für isomere Körper). 3. Die spezifische Undurchsichtigkeit ist unabhängig von dem chemischen Zustand des Atoms, ob frei, oder in einer chemischen Verbindung gebunden, d. h. sie ist eine additive Eigenschaft der Körper; aus der Undurchsichtigkeit der Komponenten lässt sich die der Verbindung berechnen. 4. Die spezifische Undurchsichtigkeit einfacher Körper, gemessen unter oben definirten Bedingungen, ist eine bestimmte

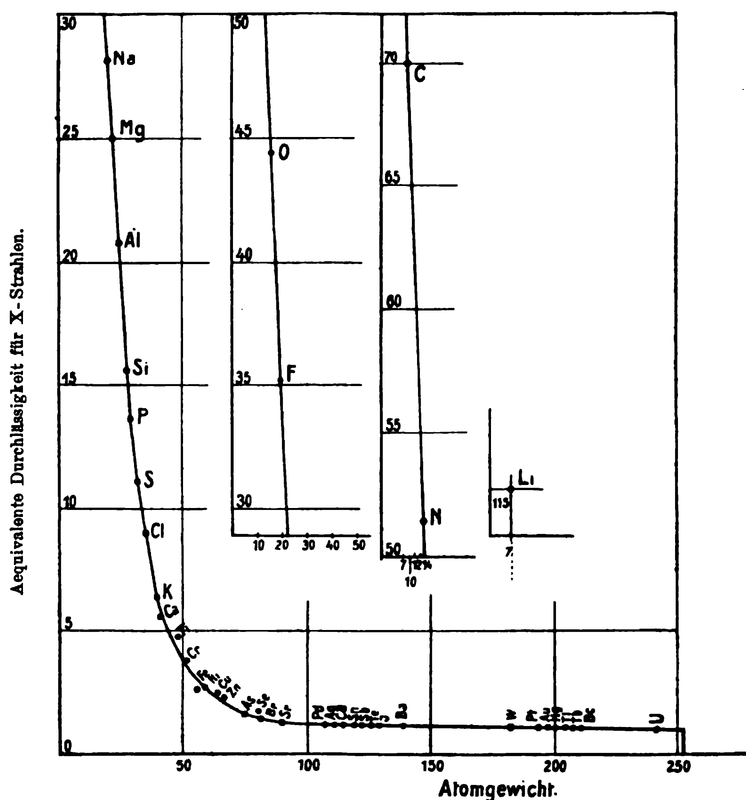


Fig. 74.

Funktion des Atomgewichtes, mit demselben wachsend, und für genügend starke und homogene X-Strahlen der Proportionalität sich zuneigend.

In Fig. 74 sind die Atomgewichte als Abscissen, die äquivalenten Durchlässigkeiten in Decigramm laut obiger Definition als Ordinaten eingetragen. Man sieht, dass die Elemente auf einer Kurve liegen, die einer Hyperbel ähnlich ist. Die Kurve ist aufgenommen mit X-Strahlen von mittlerer Härte. Benutzt man weichere

X-Strahlen, so verschiebt sich die Kurve gänzlich, und zwar nicht proportional, worin sich die auswählende Absorption der Körper verräth. Man könnte so eine „Härteskala“ für X-Strahlen aufstellen, indem man dieselben mit Körpern mit möglichst hervortretender auswählender Absorption prüft. Ein solcher ist Chrom, das seine Durchlässigkeit bei geringer Veränderung der X-Strahlen um das Zehnfache verändert. — Diese Kurve kann man nun natürlich benutzen, um durch Messung der äquivalenten Durchlässigkeit das Atomgewicht zu bestimmen. Ein Element, dessen Werthigkeit nicht genau feststeht, ist Indium. Sein Atomgewicht ist entweder 76 oder 114. Verf. bestimmte an einem organischen Indiumsalz die äquivalente Durchlässigkeit zu 1,05, an dem Metall zu 1,10; ein Blick auf die Kurve lehrt, dass das Atomgewicht 76 nicht richtig sein kann, sondern dem Indium das Atomgewicht 114 zukommt.

Goldstein besprach die durch Kathodenstrahlen erzeugten Farben von Salzen, über die wir bereits mehrere Male berichtet haben,[1] in einem Vortrag: Ueber die durch Strahlungen erzeugten Nachfarben von Salzen.[2] Zahlreiche farblose Salze, namentlich der Alkalien, nehmen nach vorgängigem Schmelzen unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen oder ultraviolettem Licht lebhafte Färbungen an, die im Tageslicht schneller oder langsamer wieder verschwinden. Die Färbungen kommen den ganz reinen Salzen nicht zu, sondern beruhen auf geringen Beimengungen anderer Verbindungen (Haloïd- oder Oxysalze). Schon $^1/_{25000}$ Kaliumcarbonat erzeugt eine grüne Färbung von Kaliumsulfat, Spuren von Phosphat bedingen röthliche Färbung des K_2SO_4 etc. Kathoden- und Radiumstrahlen können daher als Hilfsmittel der Analyse zur Entdeckung kleiner Verunreinigungen dienen, die durch die üblichen Reaktionen nicht mehr nachweisbar sind. Verf. vermutet, dass der Effekt des Strahlens auf der Bildung von Lösungen beruhe und dass der dissociirte Bruchtheil des gelösten Zusatzes Träger der Färbung sei.

Nach W. B. von Czudnochowski[3] erzeugen Kathodenstrahlen auf Krystallplatten Farbenringe von allmählich wachsendem Durchmesser. Besonders lebhaft treten dieselben an Flussspath und Steinsalzkrystallen auf.[4]

1) Jahrb. 4. 117 und 5. 200.
2) Verh. der Deutschen Naturforscher und Aerzte; Referat von R. Abegg.
3) Physik. Zeitschr. 3. 82—85.
4) Vgl. Jahrb. 7. 274.

Becquerelstrahlen und Leitfähigkeit der Gase.

H. Becquerel unterscheidet in seinen letzten Arbeiten[1] drei verschiedene Arten von Radiumstrahlen:

1. magnetisch und elektrostatisch ablenkbare, die mit den Kathodenstrahlen verwandt sind,
2. nicht ablenkbare, leicht absorbirbare, die mit den Röntgenstrahlen verwandt sind,
3. nicht ablenkbare, wenig absorbirbare.

Die letzten Strahlen sollen es besonders sein, die durch ihr Auftreffen auf Metalle die sekundäre Strahlung hervorrufen.

Ausserdem geht von allen radioaktiven Substanzen eine „Emanation“ aus, die die sogenannte induzirte Radioaktivität hervorruft. Verf. konstatirt auf photographischem Wege, dass die Strahlen durch ein Magnetfeld in ein ganzes Spektrum auseinandergezogen werden, dass also Strahlen verschiedener Geschwindigkeit vorhanden sind. Die Geschwindigkeit wird beim Durchgang durch Al-Folie nicht geändert.

Genauere messende Versuche über die Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen hat W. Kaufmann[2] angestellt. Kaufmann liess die von einem Körnchen Gieselschen Radiumbromids ausgehenden Becquerelstrahlen gleichzeitig magnetisch und elektrostatisch ablenken, und zwar geschah die magnetische Ablenkung senkrecht zur elektrostatischen. Auf einer in den Weg der Strahlen gestellten photographischen Platte bekam er nun infolge dor Inhomogenität der Strahlen statt eines scharfen Lichtfleckes eine Kurve. Durch Ausmessung dieser Kurve konnte Kaufmann die Geschwindigkeiten und das Verhältniss Ladung/Masse für die verschiedenen Arten von Strahlen feststellen. Er fand Geschwindigkeiten von $2{,}36 - 2{,}83 \times 10^{10}$, denen Werthe des Verhältnisses $\frac{\varepsilon}{\mu}$ von $1{,}31 - 0{,}63 \times 10^7$ entsprechen.

Diese ablenkbaren Becquerelstrahlen sind demnach als sehr schnelle Kathodenstrahlen aufzufassen.

Da mit zunehmender Geschwindigkeit $\frac{\varepsilon}{\mu}$ abnimmt, so muss man daraus schliessen, dass die scheinbare Masse der Elektronen bei sehr grossen Geschwindigkeiten zunimmt. Durch die S. 51, 52 erwähnten theoretischen Betrachtungen wird eine solche Zunahme auch verlangt.

1) Comptes rendus **132**. 371, 734, 1286; Nature **63**. 396.
2) Phys. Zeitschr. **2**. 602. Gött. Nachr. **2**. 143.

H. Becquerel[1] hat einige Beobachtungen an Uran bei sehr tiefen Temperaturen gemacht. Er findet, dass selbst in flüssiger Luft das von ihm benutzte Uran dieselbe Strahlenmenge aussendet, wie bei Zimmertemperatur. Er konstatirt dies durch die Ionisation eines auf konstanter Temperatur gehaltenen Luftquantums.

In einer Reihe von Arbeiten[2] haben K. A. Hofmann, A. Korn und E. Strauss die Frage nach der chemischen Natur der radioaktiven Substanzen zu lösen gesucht. Sie konnten aus verschiedenen Mineralien radioaktive Thonerde, Baryum-, Wismuth-, Uranverbindungen darstellen; ausserdem ein radioaktives Bleisulfat, das radium- und poloniumfrei sein soll. Dieses Bleisulfat verliert allmählich seine Radioaktivität, kann aber durch Bestrahlung mit Kathoden- oder Kanalstrahlen auf Wochen hinaus reaktivirt werden. Durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen liess sich auch ein ursprünglich inaktives, aus Euxenit abgeschiedenes Bleisulfat aktiviren, was bei gewöhnlichem Bleisulfat nicht gelingt. Die Verff. vermuthen die Existenz von zwei neuen Elementen, die sie für Homologe des Mangans und des Zinns ansehen. Umwandeln des „Radiobleisulfats" in das Sulfid vernichtet die Aktivität, die beim Ueberführen des Sulfids in das Sulfat wenigstens theilweise wieder erscheint.

In gewisser Weise verwandt mit diesen Arbeiten ist eine Arbeit von J. C. Mc. Lennan:[3] Ueber eine gewissen Salzen durch Kathodenstrahlen ertheilte Radioaktivität. Er fand, dass eine Anzahl von Salzen durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen aktiv gemacht werden kann; die Aktivität tritt erst beim Erwärmen auf 100—200° hervor. Da indessen die von den Salzen dann ausgehende Strahlung die Eigenschaft besitzt, nur positiv geladene Körper zu entladen, während negativ geladene ihre Ladung behalten, so dürfte eine eigentliche Radioaktivität hier wohl nicht vorhanden sein. Ein vermutheter Zusammenhang zwischen dieser Erscheinung und der Thermoluminiscenz besteht, wie die vergleichenden Versuche des Verf. zeigen, nicht.

Von zusammenfassenden Arbeiten über Becquerelstrahlen seien erwähnt: Becquerel,[4] die Radioaktivität der Materie, G. B. Pegram,[5] radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen,

---

1) Comptes rendus **133**. 199.
2) Chem. Ber. **33**. 3126, **34**. 8, 407, 907.
3) Physik. Zeitschr. **2**. 704.
4) Nature **63**. 396.
5) Science **14**. 53.

E. Bauer,[1] die Bedeutung der Becquerelstrahlen in der Chemie. Die beiden ersten sind mehr vom physikalischen Standpunkte, die letzte vom chemischen Standpunkte aus geschrieben.

Wie wir oben gesehen haben, geht ausser den Bequerelstrahlen von jeder radioaktiven Substanz eine „Emanation" aus. Rutherford hat dies auch an Thorverbindungen nachgewiesen. Curie und Debierne[2] weisen nun nach, dass diese Emanation die sog. induzirte Radioaktivität bedingt. Sie brachten Metallplatten in ein verschlossenes Gefäss, das ein Radiumpräparat enthielt. Auch wenn die Metallplatten vor der direkten Strahlung des Präparats durch Bleischirme geschützt waren, erwiesen sie sich nach einiger Zeit stark radioaktiv. Die Emanation verbreitete sich auch durch enge Kapillaren hindurch. Um dies zu zeigen, verbanden die Verff. ein Glasgefäss, in dem sich das Präparat befand, durch eine Kapillare mit einem zweiten, in dem sich der zu aktivirende Körper befand; dieser erwies sich nach einiger Zeit immer als radioaktiv. Hieran änderte sich nichts, wenn das ganze Glasgefäss vollkommen evakuirt wurde; wurde es dann abgeschmolzen und einige Zeit sich selbst überlassen, so war der zu aktivirende Körper immer aktiv geworden; wurde jedoch die Pumpe nicht abgestellt, so dass jede Spur von Gas stets wieder entfernt wurde, so wurde der Körper nicht aktiv. Die Verff. schliessen daraus, dass aus den Radiumpräparaten ein radioaktives Gas entweicht, das seinerseits die Körper, mit denen es in Berührung kommt, aktivirt. Es gelang ihnen auch, eine kleine Menge dieses Gases zu sammeln; es war so stark aktiv, dass die von ihm ausgehende Strahlung das Glas schwärzte. Eine nähere Untersuchung des Gases war wegen der geringen Menge nicht möglich, neue Spektrallinien wurden nicht gefunden.

E. Rutherford[3] untersucht den Einfluss der Temperatur auf die Emanationen radioaktiver Substanzen. Erhitzt man Thor- oder Radiumverbindungen, so nimmt die Menge der Emanationen zu. Rutherford misst diese Zunahme durch die Zunahme der Leitfähigkeit der über das Präparat gesaugten Luft. Nach dem Abkühlen ist wieder der alte Werth erreicht, aber nur, wenn die Erhitzung nicht bis zur Weissgluth getrieben wurde. Bei Weissgluth ist die Menge der Emanation kolossal vergrössert, sie steigt z. B.

1) Naturw. Rundschau **16**. 338 und 355.

2) Comptes rendus **132**. 548; Phys. Zeitschr. **2**. 500. 513; Comptes rendus **133**. 276.

3) Phys. Zeitschr. **2**. 429.

bei einem Radiumpräparat bis auf das 5000fache des Anfangswerthes. Ist die Substanz einmal stark geglüht worden, so ist nach dem Abkühlen ihre Aktivität stark gesunken, bei Thoroxyd findet er z. B. einmal nur $^1/_{20}$ des ursprünglichen Werthes wieder. Rutherford glaubt deshalb einen chemischen Prozess bei der Emanation annehmen zu müssen, eine Auffassung, die ja auch mit den oben erwähnten Versuchen von Curie und Debierne übereinstimmt.

Die induzirte Radioaktivität würde nun dadurch entstehen, dass diese Emanation auf dem zu aktivirenden Körper sich niederschlägt. Nun hat Rutherford gefunden, dass negativ geladene Körper besonders stark aktivirt werden. Es müsste also die Hauptmenge der Emanation sich auf den negativ geladenen Körpern niederschlagen; daraus folgt aber, dass die Elementartheilchen der Emanation selbst positiv geladen waren; sie entstehen unelektrisch aus den Radiumpräparaten und haben nun die Eigenschaft, von Zeit zu Zeit eine negative Ladung abschleudern zu können. Dadurch werden sie selbst positiv und kommen an einer Kathode zur Abscheidung. Es findet dann sozusagen eine Elektrolyse des Gases statt.

Wie es scheint, sind solche Theilchen in der Luft und in jedem Gase immer in einer gewissen Menge vorhanden. H. Geitel[1] und C. T. R. Wilson[2] wiesen fast gleichzeitig nach, dass auch die gewöhnliche, von Staub befreite Luft und staubfreie Gase stets eine sehr geringe, aber messbare Leifähigkeit haben. Wilson konnte mit Hülfe der Thomson'schen Annahme, dass ein Ion $6{,}5 \times 10^{-10}$ e. st. Einheiten trägt, aus seinen Beobachtungen berechnen, dass beim „Sättigungsstrom“ in 1 ccm Luft pro Sekunde je 20 Ionen verbraucht werden. Da nun ein abgeschlossenes Luftquantum auch durch sehr anhaltende Ströme nicht erschöpft wird, d. h. seine Leitfähigkeit nicht abnimmt, so muss man annehmen, dass die Ionen sich von selbst wieder bilden; es besteht also ein Dissociationsgleichgewicht in den Gasen. In der freien Atmosphäre wird nun dieses Gleichgewicht fortwährend durch das Feld der Erde und sonstige elektrische Einflüsse gestört. Es werden also in der freien Luft immer weniger Ionen vorhanden sein, als möglich sind unter sonst gleichen Bedingungen. Dies konnten Elster und Geitel[3] durch die Messung der Elektricitätszerstreuung in abgeschlossenen Luftmengen nachweisen. Sie fanden, dass die Zerstreuung unter einer luftdicht geschlossenen Glasglocke, und damit auch die Leitfähigkeit der eingeschlossenen Luft, in einigen Tagen

1) Phys. Zeitschr. **2**. 116. (1900).
2) Cambr. Proc. **11**. 32. (1900).
3) Phys. Zeitschr. **2**. 560.

auf das Fünffache stieg. In dem von Natur abgeschlossenen Luftquantum der Baumannshöhle erreichte die Zerstreuung sogar das 20-fache des Werthes ausserhalb der Höhle.

Eine fernere Analogie in dem elektrischen Verhalten der gewöhnlichen und der durch Becquerelstrahlen leitend gemachten Luft fanden Elster und Geitel,[1] indem es ihnen gelang, die durch die atmosphärische Luft induzirte Radioaktivität[2] nachzuweisen. Sie benutzten die Rutherford'sche Entdeckung, dass die induzirte Radioaktivität am intensivsten auf negativ geladenen Körpern entsteht. Ein beliebiger Körper, meist ein mehrere Meter langer Draht, wurde einige Stunden lang in der freien Luft auf einige Tausend Volt negativ geladen. Wurde er nachdem aufgerollt und in ein abgeschlossenes Luftquantum gebracht, so zeigte die bedeutend vergrösserte Leitfähigkeit der Luft, dass der Draht radioaktiv geworden war. Durch schnelles Ausglühen des Drahtes wurde die Aktivität nicht vernichtet, dagegen wurde er fast völlig inaktiv, wenn er mit einem mit HCl oder Ammoniak befeuchteten Leder abgerieben wurde. Dann war das Leder aktiv geworden, und es gelang Elster und Geitel sogar, mit Hülfe solcher Lederläppchen deutliche photographische Aufnahmen von Bleischablonen durch Aluminiumfolie hindurch zu erhalten. Damit war wohl bewiesen, dass auf der Oberfläche des Drahtes elektrolytisch eine Schicht radioaktiver Substanz abgeschieden war. Im Laufe eines halben Tages ist diese induzirte Radioaktivität bis auf geringe Reste wieder verschwunden.

H. A. Wilson[3] findet, dass die elektrische Leitfähigkeit in Luft und Salzdämpfen mit der Temperatur sehr stark ansteigt; bei einer Potentialdifferenz von 240 Volt soll z. B. die Stromstärke der 17. Potenz der absoluten Temperatur proportional sein. Bei Salzdämpfen ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur weniger einfach, es treten Maxima und Minima auf, die vor der Hand nicht näher erklärt werden können.

J. C. Beattie[4] stellt zwei Metallplatten einander gegenüber, bestreut die eine mit einem Salz und erhitzt. Je nach dem Metall der Platten und der Natur des aufgestreuten Salzes beobachtet

1) Phys. Zeitschr. **2**. 590.
2) H. Geitel, Phys. Zeitschr. **3**. 76.
3) Proc. Roy. Soc. **68**. 218.
4) Phil. Mag. (6) **1**. 442.

er dann verschiedene Potentialdifferenzen zwischen den beiden Platten. Die Potentialdifferenzen erreichen Werthe bis zu 1 Volt.

Die Leitfähigkeit der Gase wird ausser durch Steigerung der Temperatur auch durch verschiedene Strahlungen vergrössert.

J. C. Mc. Lennan[1] misst die elektrische Leitfähigkeit von Gasen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt sind. Er benutzt eine Differentialmethode, um von der Inkonstanz der Strahlen unabhängig zu sein. Aus einer Röhre mit zwei Kathoden treten durch zwei Lenard'sche Fenster Kathodenstrahlen in zwei Beobachtungsräume; der eine wird mit Luft gefüllt, der andere mit dem zu untersuchenden Gase, dessen Druck so lange variirt wird, bis seine Leitfähigkeit der der Luft gleich ist. Dies wird mit Hülfe eines Elektrometers konstatirt. Mc. Lennan untersuchte so H_2, O_2, CO_2, N_2, NO. Die Messungen zeigen, dass die Ionisation in verschiedenen Gasen gleich ist, wenn das Produkt: Dichte $\times$ Druck gleich ist; sie ist also unabhängig von der chemischen Zusammensetzung.

R. J. Strutt[2] hat die Leitfähigkeit von Gasen unter dem Einfluss von Becquerelstrahlen untersucht. Er findet, dass verschiedene Radiumpräparate, Polonium, Uran in verschiedenen Gasen proportionale Ionisationen hervorufen, und zwar sind die Ionisationen annähernd der Dichte der Gase proportional.

J. S. Townsend[3] unterscheidet in einer Arbeit über die in Gasen durch Bewegung negativ geladener Ionen hervorgerufene Leitfähigkeit beim Durchgang eines Stromes durch verdünnte Gase drei Abschnitte: 1. bei geringen elektromotorischen Kräften ist die Stromstärke der elektromotorischen Kraft proportional, 2. bei höheren elektromotorischen Kräften wird die Stromstärke praktisch unabhängig von der elektromotorischen Kraft (Sättigungsstrom), 3. bei sehr hohen elektromotorischen Kräften steigt die Stromstärke wieder rapide an. Dieses rapide Anwachsen erklärt Verf. durch die Annahme, dass die Ionen bei genügend grosser Geschwindigkeit durch den Anprall an neutrale Moleküle diese in Ionen zu spalten vermögen. Besondere Untersuchungen zeigten, dass nur die negativen Ionen diese Spaltung verursachen. Durch ziemlich komplizirte theoretische Betrachtungen kommt Verf. schliesslich zu der Forderung, dass, wenn α die Zahl der von 1 Ion auf 1 cm Weg erzeugten neuen Ionen ist, p der Druck des Gases und X die wirkende elektrische

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. 513.
2) Proc. Roy. Soc. **68**. 126.
3) Phil. Mag. (6) **1**. 198.

Kraft, $\frac{\alpha}{p}$ = Funktion $\left(\frac{X}{p}\right)$ sein muss. Die unter verschiedenem Druck und bei verschiedenem Elektrodenabstand gemachten Beobachtungen in Luft bestätigen diese Formel ziemlich gut; ebenso weitere in Gemeinschaft mit P. J. Kirkby[1] angestellte Versuche in H_2 und CO_2. Ist X konstant, so giebt es einen Druck, für den α ein Maximum wird. Aus den Beobachtungen folgt, dass dies der Fall ist, wenn $\frac{X}{p} = 380$ ist. (Stoletow fand, dass die Stromstärke bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ein Maximum hat, wenn $\frac{X}{p} = 372$ ist).

J. J. Thomson[2] untersucht die Frage, ob während der Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff freie Ionen gebildet werden, und ob die Anwesenheit solcher Ionen Einfluss hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Verf. verfolgt den Verlauf der Entladung eines Wilson'schen Elektroskops,[3] das in das Gasgemisch eingesetzt wird. Die Entladung wird durch Belichtung des Gasgemisches mit zerstreutem Tageslicht nicht beschleunigt, also treten keine freien Ionen auf. — Bestrahlung des Gasgemisches mit Röntgenstrahlen änderte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht.

Eine Arbeit: Ueber die Beweglichkeiten der Ionen bei Spitzenentladung von A. P. Chattock, Miss W. E. Walker und E. H. Dixon[4] ist in so fern interessant, als hier nach derselben Methode Ionenbeweglichkeiten in Gasen und in einer Flüssigkeit gemessen werden. Die von Chattock[5] ausgearbeitete Methode beruht auf der Messung der durch den elektrischen Wind hervorgerufenen Druckunterschiede. Die Methode wurde angewandt auf Luft, H_2, O_2, CO_2 und flüssiges Terpentin. Für die Gase ergaben sich Zahlenwerthe, die mit den von Rutherford und Townsend nach anderen Methoden erhaltenen ziemlich gut übereinstimmen; die Messungen in H_2 waren aus bisher unbekannten Gründen sehr ungenau. Für die Ionenbeweglichkeiten in Terpentin finden die Verff. Werthe, die der Grössenordnung nach mit den Ionenbeweglichkeiten in Elektrolyten übereinstimmen; eine genaue Uebereinstimmung war bei der Schwierigkeit der Messungen nicht zu erwarten.

---

1) Phil. Mag. (6) **1.** 630.
2) Cambr. Proc. **11.** 190.
3) Cambr. Proc. **11.** 32 (1900).
4) Phil. Mag. (6) **1.** 79.
5) Phil. Mag. (5) **48.** 401 (1899).

Ueber eine Arbeit von W. Kaufmann,[1] die theoretisch und experimentell die Analogie zwischen dem elektrischen Verhalten Nernst'scher Glühkörper und demjenigen leitender Gase behandelt, siehe unter Leitfähigkeit fester Körper S. 169.

E. Aschkinass und W. Caspari[2] haben den Einfluss dissociirender Strahlen auf organisirte Substanzen, insbesondere die bakterienschädigende Wirkung der Becquerelstrahlen untersucht. Im Anschluss an die Beobachtungen von Giesel, Becquerel und Anderen, dass die Becquerelstrahlen Entzündungserscheinungen auf der menschlichen Haut hervorzurufen vermögen, haben die Verff. die Wirkung der Becquerelstrahlen weiter verfolgt. Versuche mit überlebender Froschmuskelsubstanz scheinen zu ergeben, dass durch Bestrahlung mit Röntgen- und Becquerelstrahlen die Lebensintensität herabgesetzt wird. Versuche mit Kulturen von Micrococcus prodigiosus zeigten, dass die Becquerelstrahlen eine keimtötende Wirkung besitzen, und zwar liess sich feststellen, dass nur die leicht absorbirbaren Strahlen diese Eigenschaft hatten; die durch 0,1 mm Al. gegangenen Strahlen besassen sie nicht, ebensowenig Röntgenstrahlen, auch die „Emanation“ war wirkungslos.

Elektromotorische Wirkung des Lichtes.

Eine aktinometrische Studie über eine bisher noch nicht bekannte Wirkung des Lichtes auf sauerstoffbeladene Goldelektroden veröffentlichten E. Bose und H. Kochan (Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase III: Beobachtungen, betreffend eine neue lichtempfindliche Elektrode;[3] über die freie Bildungsenergie des Wassers und über eine neue lichtempfindliche Elektrode[4]). Sie luden Goldelektroden elektrolytisch in Schwefelsäure, um den Abfall der Polarisation zu verfolgen, und beobachteten ausser einem Zerfall der Elektroden, über den wir schon S. 265 berichteten, die Erscheinung, dass die Polarisationsspannung mit der Belichtung sich stark änderte, und zwar dass die Polarisation im Dunkeln stieg, durch Belichtung aber sank. Es zeigte sich, dass nur die Sauerstoffelektrode beeinflusst wurde. Die Figuren 75 und 76 lassen die Beobachtungen am besten erkennen. Fig. 75 zeigt die Aenderung, die bei abwechselnder

1) Ann. der Physik 5. 757—771.
2) Arch. f. d. ges. Physiologie 86. 603.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. 38. 28—55.
4) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 672—675.

Belichtung mit Bogenlicht und Dunkelheit eintreten. Bei jeder Belichtungsänderung strebt die Elektrode schliesslich asymptotisch

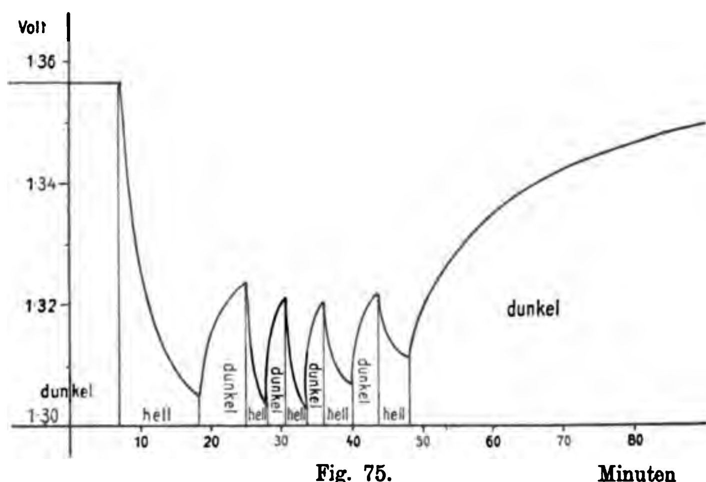


Fig. 75.
Wirkung von Bogenlicht.

einem neuen Gleichgewichtszustande zu. Eine andere, hier nicht wiedergegebene Figur zeigt die Einflusslosigkeit von Natriumlicht.

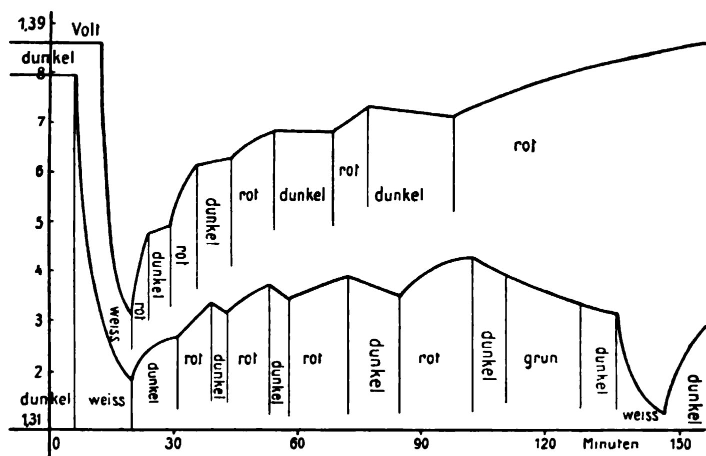


Fig. 76.
Einfluss des rothen Lichts.

Der jeweilige Verlauf des Potentials der Gold-Sauerstoffelektrode wird durch Wechsel von Dunkelheit und intensivstem Natriumlicht nicht im Geringsten verändert. Dasselbe gilt vom grünen

Licht. Es zeigte sich weiterhin, dass im Wesentlichen das violette Ende des sichtbaren Spektrums die elektromotorische Kraft erniedrigt. Ultraviolette Strahlen können keine grosse Rolle spielen, da nach Anlage der Versuche dieselben durch dickes Glas wohl zum weitaus grössten Theil absorbirt sein mussten. Dagegen haben merkwürdiger Weise die rothen Strahlen, und zwar sowohl das sichtbare Spektralroth als auch die angrenzenden, dem Auge nicht mehr sichtbaren Strahlen die entgegengesetzte Wirkung wie das violette Ende des Spektrums. Sie treiben die E. M. K. in die Höhe, wie dies aus Fig. 76 (abwechselnde Dunkelheit und rothes Licht) hervorgeht. Diese Versuche sind sämmtlich mit einer Glasplatte angestellt, die nur ein sehr reines Spektrallicht durchliess. Die gleiche Wirkung aber wie diese Platte hatte eine dicke Schicht alkoholischer Jodlösung, durch welche von einem Lichtbogen in möglichster Nähe auch die hellsten Theile der Kohle nur schwach sichtbar waren. Es ist bemerkenswerth, worauf Abegg in der Diskussion zu dem Vortrage Boses hervorhebt, dass in diesem Falle zwischen der Wirkung des rothen und violetten Lichtes ein qualitativer Unterschied vorhanden ist. In der Wissenschaft ist man geneigt, nur einen quantitativen Unterschied anzunehmen, derart, dass das rothe Licht nur weniger wirkt als das violette. Hier ist aber eine entgegengesetzte Wirkung zu beobachten, die in neuerer Zeit zu einem Erklärungsversuch der Solarisation angewandt wurde. — Verff. untersuchten eine Anzahl verschiedener Lichtquellen. Tageslicht, Kohlenlichtbogen, Magnesiumbandlampe, Quecksilberlichtbogen (besonders stark), Auerbrenner, Quecksilberlichtbogen mit Kaliumpermanganatlösung davor (reines intensives Violett) und Spektralviolett (durch prismatische Zerlegung von Bogenlicht erhalten), sowie auch Röntgenstrahlen wirken auf das Oxydationspotential der Sauerstoff-Goldelektrode erniedrigend; Quecksilberlichtbogen mit gelber Glasscheibe davor (nur die grünen und orangefarbenen Linien des Bogens), Kohlebogen- oder Magnesiumbandlicht mit grüner Glasscheibe (das grüne Bereich des Spektrums sehr rein), Natriumflamme und nicht leuchtende Bunsenflamme haben keine merkbare Wirkung; Bogenlicht und Quecksilberlichtbogen mit rother Scheibe davor (das ganze Spektralroth, beim Hg-Bogen aber sehr schwach), Bogenlicht mit rother und gelber Scheibe (schmaler Streifen des inneren sichtbaren Roth), Lithiumflamme, Lichtbogen mit alkoholischer Jodlösung davor (fast undurchsichtig, nur Spuren des äussersten sichtbaren Roth) und Spektralroth erhöhen das Oxydationspotential. Das Empfindlichkeitsbereich umfasst Aenderungen der E. M. K. bis zu 0,1 Volt.

M. Allegretti hat die Lichtempfindlichkeit und die Erzeugung elektrischer Ströme durch Belichtung von Jod- und Schwefelsilber und Schwefelkupfer untersucht (Ueber photoelektrische Ströme[1]). Elemente aus Silber oder Kupfer als eine Elektrode, NaI (5 %) als Elektrolyt und Ag resp. Cu, überzogen mit Ag_2S, AgI resp. CuI_2 oder CuS als andere Elektrode, haben bei Belichtung der letzteren eine, eine gewisse Zeit konstante E. M. K., die bei zu langer Belichtung auf Null zurückgeht. Während der konstanten Periode ist die E. M. K. dem Quadrat des Abstandes der Lichtquelle umgekehrt proportional, nur bei Ag_2S wird die Abhängigkeit durch eine Parabelkurve dargestellt. Die reinen Metalle erleiden keine Aenderung ihres Potentials, wenn sie belichtet werden.

Potentialdifferenzen in Flammengasen.

Eine interessante Untersuchung über Potentialdifferenzen in Flammengasen gegen einige feste Elektolyte, die nach Meinung des Verf. einen experimentellen Nachweis der Vertauschung der Metalle in der Spannungsreihe durch Temperaturänderung enthält, hat R. v. Hasslinger[2] veröffentlicht. J. C. Beattie und Smaluchowski de Smolan[3] sowie Arrhenius[4] haben in durch Röntgenstrahlen, ultraviolettes Licht und Uranstrahlen leitend gemachter Luft Potentialdifferenzen zwischen Metallen gefunden, die an den Volta'schen Fundamentalversuch erinnern. Es war zu erwarten, dass auch in Flammengasen, welche Salzdämpfe und somit Ionen enthalten, ebenfalls Metalle elektromotorisch wirksam seien. In die Flamme eines Teclu-Brenners wurden mit gemessenem Druck und mit Hülfe eines Zerstäubers Lösungen von Salzen mit bekanntem Salzgehalt (die Konzentrationszahlen in den Tabellen bedeuten Mol/Liter in der zerstäubten Lösung) getrieben und zwei verschiedene Metalle als Elektroden eingesetzt. Da schon die Stellung der Elektroden in der Flamme an sich Potentialdifferenzen verursacht, wurde kommutirt. Natürlich kann man an die Uebereinstimmung der einzelnen Messungen unter einander keine allzustrenge Forderung stellen, doch lässt sich aus den erhaltenen Mittelwerthen eine Reihe von interessanten Folgerungen entnehmen.

1) N. Nuov. Cim. (5) **1**. 189—195.
2) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien **110**. 696—705.
3) Philos. Mag. (5) **46**. 418 und 439 (1898).
4) Wied. Ann. **33**. 638.

Konzentration des zerstäubten Salzes			Elektroden	Spannung in Volt
2	norm.	LiCl	Fe und Pt	+ 0,37
2	„	LiCl	Fe „ Ni	+ 0,11
2	„	LiCl	Ni „ Pt	+ 0,27
4	„	LiCl	Fe „ Pt	+ 0,43
2	„	NH_4Cl . . .	Fe „ Pt	+ 0,29
2	„	NH_4Cl . . .	Ni „ Pt	+ 0,22
2	„	NH_4Cl . . .	Fe „ Ni	+ 0,05
4	„	NH_4Cl . . .	Fe „ Pt	+ 0,33
2	„	NH_4Br . . .	Fe „ Pt	+ 0,54
2	„	NH_4Br . . .	Ni „ Pt	+ 0,19
2	„	NH_4I	Fe „ Pt	+ 0,74
2	„	NH_4I	Ni „ Pt	+ 0,28
4	„	NaCl	Fe „ Pt	— 0,16
4	„	KCl	Fe „ Pt	— 0,32
4	„	KBr	Fe „ Pt	— 0,37
4	„	KI	Fe „ Pt	— 0,26
4	„	KBr	Ni „ Pt	— 0,03
2	„	$CaCl_2$	Fe „ Pt	+ 0,41
2	„	$CaCl_2$	Ni „ Pt	+ 0,24
2	„	$CaCl_2$	Fe „ Ni	+ 0,16
4	„	$CaCl_2$	Fe „ Pt	+ 0,51
2	„	$SrCl_2$	Fe „ Pt	+ 0,59
1	„	$BaCl_2$	Fe „ Pt	+ 0,30
2	„	$(NH_4)_2SO_4$ . .	Fe „ Pt	+ 0,43
2	„	Li-salicylat . .	Fe „ Pt	+ 0,10
2	„	Anilinchlorid .	Fe „ Pt	+ 0,28

Kupfer zeigt gegen Platin ein ähnliches Verhalten wie Nickel. — Zunächst ist bemerkenswerth, dass die beiden Salze Li-salicylat und Anilinchlorid, von denen in der Flamme das Anion resp. das Kation verbrennen und so LiCl zurücklassen, in Summe dieselbe E. M. K. geben, wie das LiCl allein. Ferner scheint hauptsächlich der saure Bestandtheil von Einfluss, auch die Konzentration ist von Einfluss. Am bemerkenswerthesten ist aber, dass in den meisten Versuchen das Eisen und Nickel edler erscheinen als Platin. Verf. sucht den Grund hierfür in der Annahme, dass sich bei höherer Temperatur die Spannungsreihe umkehrt, und machte Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf die elektromotorische Stellung von Fe und Pt zu einander. Ref. ist zwar der Ansicht, dass die in der Flamme beobachteten Erscheinungen von anderen Gründen, ober-

flächliche Oxydation der Eisenmetalle, vielleicht auch Inaktivwerden derselben, geringe Löslichkeit des Sauerstoffs im Platin, ebensogut herrühren können, doch sind die Potentialmessungen des Verf. bei verschiedenen Temperaturen an sich von grossem Interesse, so dass wir sie hier wiedergeben. Als Elektrolyt zwischen einer Fe- und einer Pt-Elektrode wurden geschmolzenes KCl und LiCl gewählt.

Fe gegen Pt in geschmolzenem LiCl		Fe gegen Pt in geschmolzenem KCl	
t^0 in	Volt	t^0 in	Volt
350	—0,68	850	—0,54
800	—1,07	950	—0,75
1000	—0,88	1200	—0,81
1100	—0,77	1500	—0,85

Der Gang bei LiCl scheint auf eine Umkehr hinzudeuten. Es wurde nun zunächst die Potentialkurve mit wachsender Temperatur zwischen Pt und Fe, zwischen denen sich festes CaO befand, bestimmt.

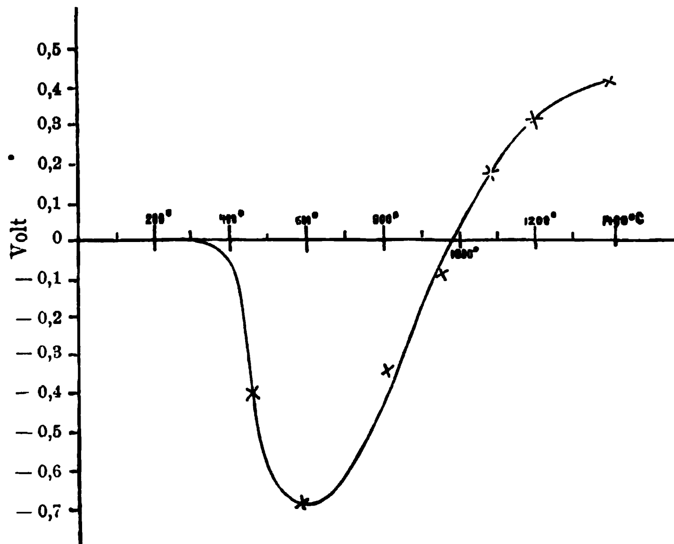


Fig. 77.

Es scheint, wie Fig. 77 zeigt, das Potential dieser beiden Metalle sich faktisch gegen einander umzukehren, doch zeigt die Kurve auch gleichzeitig, dass die Verhältnisse, die hier vorliegen, doch nicht so einfach sind. Wenn Verf. weiter für LiCl-Dampf findet

500°	—0,24
800°	+0,16
1000°	+0,14
1400°	+0,30
1500°	+0,37,

so ist damit noch nicht bewiesen, dass die Metalle mit der Temperatur in der Spannungsreihe ihre Stelle ändern, sondern es sind noch so viele andere Gründe für die gefundenen Zahlen denkbar, dass wir, wie Verf. selber auch ausspricht, noch durchaus keine Schlüsse aus ihnen zu ziehen berechtigt sind; wissen wir doch überhaupt nicht, welche Vorgänge an den Elektroden stattfinden. Jedenfalls aber liegt hier ein Gebiet vor uns, das noch vollkommen unbebaut ist.

Dunkle Entladungen.

Lässt man dunkle Entladungen durch Sauerstoff fliessen, so wandelt er sich zuerst schnell, dann immer langsamer in Ozon um, bis zu einem Gleichgewicht, wo das Ozon ebenso schnell zersetzt wie gebildet wird. A. Chassy[1] (Ueber die Bildung von Ozon) studirte diese Verhältnisse in einem Berthelot'schen Ozonisator bei konstanter Temperatur (20°) und konstanten Strommengen pro Sekunde. Die erste wichtige Erscheinung war die, dass die Grenze des Wachsthums der Ozonmenge im Sauerstoff unabhängig ist von der Stromstärke. Ein schwacher Strom kann stets dasselbe Resultat hervorbringen wie ein starker, man muss nur denselben lange genug einwirken lassen, oder in kontinuirlich arbeitenden Apparaten das Gas langsam genug zirkuliren lassen. Folgende Tabelle, die

Dauer	Ozon erhalten	Wachsthum pro Zeiteinheit	Dauer	Ozon erhalten	Wachsthum pro Zeiteinheit
1	5	4,1	10	31,5	1,5
2	9,1	3,6	12	34,5	1,45
3	12,7	3,4	14	37,4	1,1
4	16,1	3,1	20	44	0,625
5	19,2	3,0	36	54	0,44
6	22,2	2,8	60	64,5	0,86
7	25	1,8	90	70,5	0,2
8	27,2	2,1	120	73	0,08

für verschiedene Stromstärken Gültigkeit hat, enthält zunächst die Dauer; als Einheit ist die Zeit gewählt, die nöthig ist, um $^1/_2$%

1) Comptes rendus **133**. 789—791.

des Sauerstoffes in Ozon bei der betreffenden Stromstärke umzuwandeln. Die zweite Reihe enthält die nach dieser Zeit erhaltenen Ozonmengen, die dritte zeigt das Fallen der Ausbeute mit der Dauer der Einwirkung.

Man sieht, dass die pro Zeiteinheit entstehende Ozonmenge stark mit der Zeitdauer abnimmt. In einem Koordinatensystem „Dauer—Ozonmenge" eingeordnet, nähert sich die Ozonmenge einem Maximum, und zwar demselben bei den verschiedensten Strommengen.

Die Zersetzung der Kohlensäure, wenn dieselbe unter schwachem Drück dunklen elektrischen Entladungen ausgesetzt ist, kann man, wie J. Normann Collie[1] zeigt, in einer Minute so weit treiben, dass 60—70 % in CO und O zersetzt sind. Die Apparate, in denen der Vorgang stattfand, waren von der Art, wie sie zur Demonstration von Gasspektren gebraucht werden, und zwar waren die Kapillaren 1 mm weit und 60 mm lang, die Elektroden waren aus Aluminium. Der Gasdruck betrug zwischen 3 und 10 mm. Lässt man die Entladungen zu lange einwirken, z. B. 5 Minuten, so verwandelt sich das blaue Kathodenlicht in purpurfarbenes, da dann Wiedervereinigung eintritt.

1) Journ. of chem. Soc. 465. 1063—1069.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Erzeugung elektrischer Energie.

Elemente.

Das Primärelement hat nicht nur die grossen, allerdings übertriebenen Hoffnungen nicht erfüllt, welche man auf dasselbe vor Jahrzehnten gesetzt hatte, sondern wir sehen sogar, wie sein Verwendungsgebiet von Jahr zu Jahr mehr durch seinen jüngeren Bruder, den Bleiakkumulator, beengt wird, der sich in erstaunlichem Maasse auf den verschiedensten Gebieten der Stark- und Schwachstromtechnik, soweit Gleichstrom in Frage kommt, unentbehrlich gemacht hat. Wir finden den Akkumulator an Stelle des Primärelementes fast überall da, wo es sich um einigermaassen stärkere Ströme handelt und wo die Ladung keine zu grossen Schwierigkeiten macht, so in den grossen Fernsprech- und Telegraphenämtern, während sonst für Telegraphenbetrieb allgemein in Deutschland das Meidinger'sche Element — für den Mikrophonbetrieb der Fernsprechanschlüsse zumeist das Gassner'sche oder Hellesen'sche Trockenelement in Gebrauch steht. In den Fällen sehr schwacher Beanspruchung hat das Primärelement vor vielen (aber nach der Ueberzeugung des Referenten nicht allen) Akkumulatoren den Vorzug geringerer Selbstentladung voraus. Im Betriebe von Läutwerken hat bekanntlich das Leclanché Element eine sehr grosse Verbreitung gefunden. Auch zu Zündzwecken (Explosionsmotoren) werden neuerdings Sekundärelemente wohl nahezu ausschliesslich verwendet. Trockenelemente werden in den letzten Jahren auch viel für Luxusbeleuchtungsartikel, welche nur kurz dauernder Benutzung unterliegen, verwandt. In Fällen, wo stärkere Ströme nöthig, hat sich das Cupronelement gut bewährt.

Es ist erstaunlich, welche Summe von Nachdenken auf das Problem des Primärelementes verwandt worden ist, und wie wenig man von allen den Ideen, welche in zahllosen Patentschriften des In- und Auslandes schlummern, an den heut im Gebrauch befindlichen Zellen wiederfindet. Man sieht die alten Typen des Meidinger und Leclanché noch heut fast unverändert in Ver-

wendung. Auch die Erfindungen des letzten Jahres werden daran kaum etwas ändern.

Das Problem, die freie Energie der Verbrennung der Kohle — dieselbe ist nach Nernst's Rechnung (Theoretische Chemie III. Aufl. S. 639) nahezu gleich der Verbrennungswärme — direkt als elektrische Energie im Brennstoffelement zu gewinnen, steht zur Zeit etwas im Hintergrunde. Wenn man übrigens bedenkt, dass von den Betriebskosten der grossen elektrischen Centralen nur ca. 15 % auf die Kohle fallen, so erkennt man, dass mit dem Brennstoffelement der Zukunft nur dann der gewaltige Vortheil, den man erhofft, verbunden sein kann, wenn durch die Einrichtung vor allem eine wesentliche Ersparniss an Zinsen, Amortisation u. dergl. bei gleicher Energieleistung zu erzielen wäre. Es dürfte sich also weniger darum handeln eine Maschine zu schaffen, welche den Brennstoff besser ausnützt, als eine solche, mit Hülfe deren die ganze Anlage besser ausgenützt wird.

Dr. C. Kaiser glaubt ein Brennstoffelement (D. R. P. Nr. 114 740, 115 753, 1899) erfunden zu haben. Das Brennmaterial (Steinkohlenpulver, Petroleum, Leuchtgas), wird in einem alkalischen Elektrolyten suspendirt bezw. in ammoniakalische Kupferchlorürlösung eingeleitet, in welcher sich eine Kohlenelektrode befindet. Als Oxydationsmittel soll eine Braunsteinkohlenelektrode, von einer Ferrihydrat-Eisenchloridlösung umgeben, dienen. Die Lösungen sind durch Diaphragma getrennt. Das Ferrisalz soll auch durch Aluminiumchlorid ersetzt werden.

W. St. Rawson (D. R. P. Nr. 114487, 1899) ordnet bei Brennstoffelementen mit geschmolzenen Elektrolyten statt der Heizung von aussen, welche unökonomisch ist und das Batteriegefäss abnutzt, eine innere Heizung an, indem ein Theil des gasförmigen Brennstoffes mit Luft im Innern der Zelle eine Gebläseflamme bildet. Das Batteriegefäss besteht aus strengflüssigen, wärmeisolirenden Steinen.

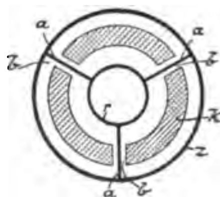


Fig. 78.

Die Stromstärke, welche ein Element liefern kann, ist naturgemäss unter sonst gleichen Bedingungen, insbesondere bei gleicher Elektrodendistance, proportional der wirksamen Elektrodenoberfläche. Es sind daher mehrfach und mit Erfolg Anordnungen ersonnen worden, um die arbeitenden Oberflächen der Elektroden zu vergrössern; so von Seiten der Elektricitäts-Aktiengesellschaft Hydrawerk: (D. R. P. Nr. 108964, 1898). Der Kohlencylinder ist seitwärts in seinem unteren Theile aufgeschlitzt. Die Anordnung ist ohne Weiteres aus dem Querschnitt Fig. 78 (*Z* bedeutet Zink) verständlich. Das

Element kann auch, wenn die Schlitze *b* mit Isolirstoff abgedichtet werden, innen mit flüssigem, aussen mit trocknem Elektrolyten angefüllt werden. Ganz ähnlich ist, wie Fig. 79 zeigt, das „Reformelement" von E. Rosendorff und M. Loewner (D. R. P. Nr. 121933, 1898) gebaut (vergl. auch Centralbl. f. Akk. und Elem. Kunde I, 27, II 121, 133).

In dem Element von Siemens und Halske (D. R. P. Nr. 108252, 1898) ist das Ausfliessen des Elektrolyten verhütet, ohne dass, was

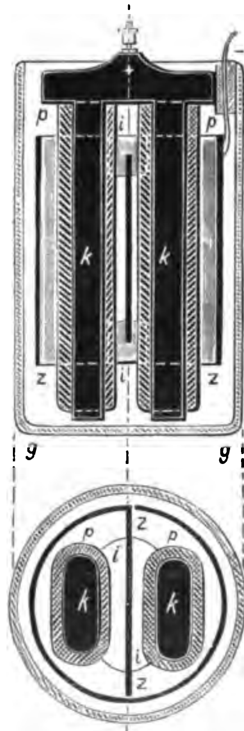


Fig. 79.

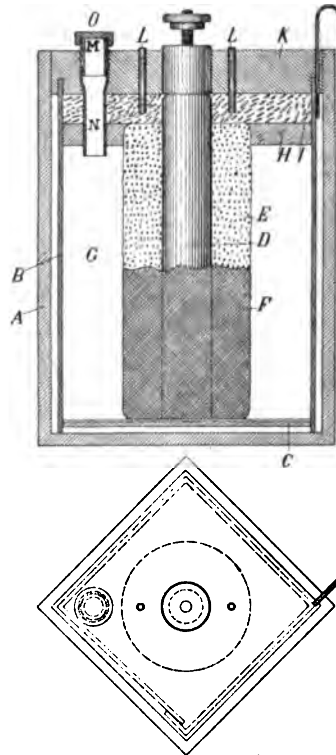


Fig. 80.

wichtig, dass Zelleninnere gasdicht abgesperrt wäre. Dasselbe communicirt vielmehr durch den porösen Depolarisator *E* (Fig. 80) an der Kohlenelektrode *D* mit dem Raume *J*, welcher mit Reisspreu angefüllt und durch die Capillaren *L* mit dem Aussenraum in Verbindung ist. Das poröse Mittel *E* gestattet den Gas-, nicht aber den Flüssigkeitsaustritt. Die Elemente haben den Vortheil, vor dem Einfüllen des Elektrolyten beliebig lange gebrauchsbereit aufbewahrt werden zu können.

Die Columbus Elektricitätsgesellschaft G. m. b. H. erreicht (nach dem Am. Pat.[1] Nr. 645547, 1899 von W. Bötz) denselben Zweck durch eine ölgetränkte Wollschicht, welche das Zelleninnere von einer über demselben angeordneten Gaskammer trennt.

W. Erny (D. R. P. Nr. 127663, 1900, Engl. Pat. Nr. 3417, 1901) (Fig. 81) hängt den Zinkcylinder *k* in einer Einschnürung *h* des Glasgefässes *l* auf. Die Kohlenelektrode steht auf dem Vorsprung *a* am Boden der Zelle und ist durch den Gummischlauch *c* gegen Kontakt mit den Zinkablagerungen *d* geschützt.

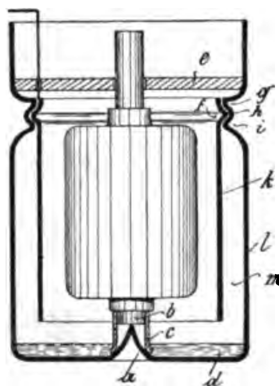


Fig. 81.

Am. Pat. Nr. 639905, 1899 von J. Post beschreibt ein mit Rücksicht auf Erschütterungen besonders stabil konstruirtes Zink-Kohlenelement.

Die chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Germont u. Cie. (D. R. P. Nr. 109016, 1899) empfehlen als poröse Füllmasse für Trockenelemente die „Faktis" genannte Masse (wohl von grossem elektr. Widerstande?), welche durch Einwirkung von Chlorschwefel auf pflanzliche fette Oele entsteht.

Die „Société d'études des Piles électriques" in Paris hat sich mit dem Daniellelemente mit „Heissluft-Depolarisation" (besser gesagt Regeneration des Kupfersulfates aus dem abgeschiedenen Kupfer mit Hülfe eingeblasener heisser Luft [s. Rufz de Lavison Jahrb. IV. 186 bis 188, VII. 315] beschäftigt. Das Engl. Pat. Nr. 2748, 1899 bespricht ein solches Element mit zwei Diaphragmen, also drei Flüssigkeitsräumen. Der mittlere Raum enthält sehr schwache Kupfersulfat- oder Säurelösung und dient dazu, die Diffusion der Kupfersulfatlösung von der Kathodenseite zum Zinksulfat der Anodenseite zu erschweren. An das Diaphragma, welches diesen Mittelraum von der Kathodenseite trennt, will der Erfinder eventuell einen Kupferrahmen anlegen, welcher mit dem Kupferpol der Zelle in Verbindung stehen und als eine Art Elektrode wirken soll, an welcher sich jede Kupferspur des Mittelraumes niederschlägt. — Die so gebildete kurzgeschlossene Konzentrationskette wird aber natürlich den Kupferrahmen alsbald in der

---

1) Dieses und andere ausländische Patente unwichtigeren Inhalts wurden nach dem Centralblatt für Akkumulatoren und Elementenkunde von F. Peters, Berlin, referirt.

Flüssigkeit des Mittelraumes zur Lösung bringen. — Nach dem D. R. P. Nr. 109845 und 112712, 1899 besteht die Kathode aus einem flachen, auf der schmalen Kante stehenden Kasten aus Kupferdrahtnetz, in welches die heisse Luft von Zeit zu Zeit eingeblasen wird. An den Drahtnetzen liegen die Zinkplatten, in Pergamentpapier und Asbest eingehüllt, an. Der Elektrolyt kommt infolge der intermittirenden Thätigkeit der Luftpumpe zu guter Durchmischung.

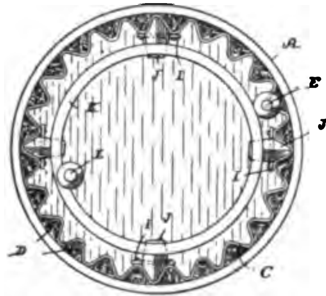


Fig. 82.

Auf Verbesserungen am Lalandeelement hat Chr. B. Schoenmehl eine Anzahl Am. Patente (Nr. 663937/8, 664006/7/8, 1900) erhalten. Um das Fortschreiten des Kupferoxydverbrauches (und damit die Kapacitätsabnahme) beobachten zu können, wird das Kupferoxyd zwischen die durchsichtige Wandung des Glasgefässes *A* (Fig. 82) und den anliegenden, gewellten und perforirten Kupfercylinder *C* gebracht (*K* ist der Zinkpol). In Fig. 83 und 84 befindet sich das Oxyd in

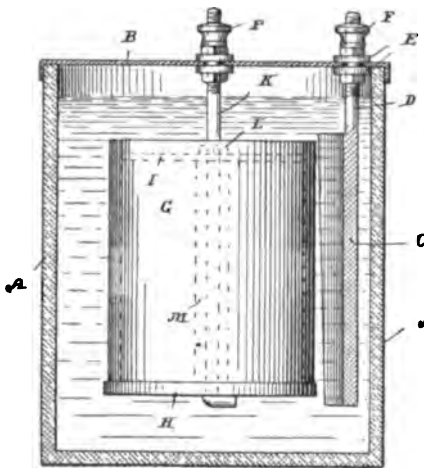


Fig. 83.

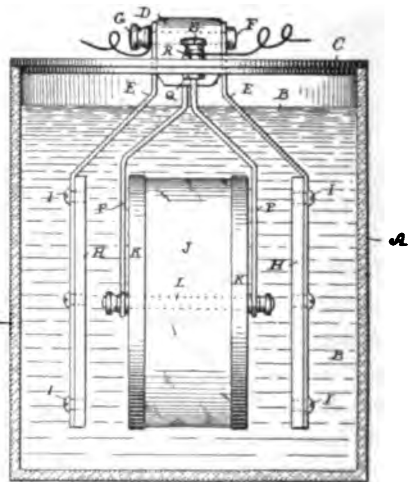


Fig. 84.

einem durchsichtigen Cylinder zwischen zwei stromzuführenden perforirten Metallplatten, von denen ausgehend die schwarze Farbe des Oxyds sich nach dem Innern des Cylinders zu fortschreitend in die rothe Farbe des Oxyduls verwandelt. (Vergl. auch R. E. Hall Am. Pat. Nr. 665679, 1899.)

„Ueber die Behandlung von Cupronelementen", wie sie die Firma Umbreit und Matthes in Leipzig liefert, hat E. Jordis (Zeitschr. f. Elektroch. VII, 469) Erfahrungen gesammelt. Der Betrieb ist danach da, wo man keine Akkumulatoren verwenden kann, nicht wesentlich theurer als bei anderen Elementen, aber viel bequemer. Interessenten seien auf das Original verwiesen.

Von anderen vorgeschlagenen Zellenkombinationen sei zunächst das Calomelelement der „Columbus Elektricitätsgesellschaft m. b. H." (D. R. P. Nr. 114486, 1899) erwähnt, das starke Ströme geben und sogar durch Laden regenerirbar sein soll. Das Calomel wird, um bessere Stromvertheilung zu erzielen, mit Graphitpulver vermischt auf das Quecksilber geschichtet. Ausserdem wird Kreide zur Bindung der im Depolarisator auftretenden Salzsäure (?) zugesetzt! E. K. = 1,07 bis 1,10 Volt.

Interessant ist das Element Zink | Zinksulfat — Bleisulfat | -Blei von C. E. O'Keenan (Am. Pat. Nr. 665368, 1897), in welchem das nach Erschöpfung der Zelle vorhandene Schwammblei durch Autoxydation und nachheriges Eintauchen der Platte in Schwefelsäure stets wieder in das wirksame Bleisulfat zurückgeführt werden soll. — Das Element könnte allerdings nur 0,4 Volt geben. Prinzipiell interessant erscheint aber die hier sehr glatt indirekt erreichte Verwendung der Luft als Depolarisator, denn die Schwammblei-Bleisulfatplatte ist einer der besten Depolarisatoren, den wir kennen — wenn nicht der beste. Freilich kommt leider im Bleisulfat der Sauerstoff mit einem Verlust an freier Energie von 1 Volt zur Wirkung, so dass von Brennstoffen nicht einmal der Wasserstoff mehr in einer Zelle mit Bleisulfatkathode oxydirbar wäre.

J. P. Fontaine (Engl. Pat. Nr. 25011, 1899) wendet Zink in Alkali und, durch Diaphragma getrennt, eine Kohlenelektrode in Salpetersäure — Schwefelsäuremischung an. Die E. K. beträgt bei Salpetersäure von 36° B. 2,55 Volt. Nach A. Reynier (Electricien **1901**. 2. Ser., Bd. 21, S. 86) gaben, im Laboratoire central d'électricité untersucht, solche Elemente von 13 cm Durchmesser und 20 cm Höhe ca. 50 Wattstunden, die Hektowattstunde zum Preise von Frcs. 0,55. — Derselbe Erfinder benutzt auch Zink als Anode und ein Eisendrahtnetz als Wasserstoff entwickelnde Kathode mit Alkali als Elektrolyten (E. K. = 0,45 Volt; die Wasserstoffentwicklung findet nämlich nach Caspari, Jahrb. **6**. 186 bei einer Ueberspannung von nur 0,08 Volt statt). Eine 80 cm hohe und horizontal 60×40 cm messende Batterie, bestehend aus 12 Elementen, gab bei 4—5 Amp. 200 A.-St. unter 3—4 Volt.

Nach D. R. P. Nr. 127088, 1900, von H. J. Dercum wird in einer Batterie: Zink, Schwefelsäure, Diaphragma, Chromsäure, Kohle die Chromsäureflüssigkeit zunächst in den Kohlenraum gegeben, und, nachdem sie sich dort erschöpft hat, zum Zink gegossen, wo sie sich ein zweites Mal durch Sättigung mit Zink erschöpft. Danach wird der Elektrolyt regenerirt, indem er (Am. Pat. Nr. 649840/1) zwischen Bleisuperoxydanoden und Quecksilberkathoden oxydirt und von Zink befreit wird Der regenerirte Elektrolyt soll dann zunächst wieder in den Kohlenraum obiger Zelle kommen u. s. f.

Th. Heffernau (Engl. Pat. Nr. 2144, 1899) hat, um die Spannung einer Primärbatterie konstant zu erhalten, die Idee, durch ein Spannungsrelais den Zufluss des Elektrolyten in der Weise zu reguliren, dass bei Nachlassen der Spannung sofort ein Ventil bethätigt wird, welches so lange frischen Elektrolyt zufliessen lässt, bis die Spannung wieder normal geworden ist.

Es versteht sich von selbst, dass sich auch Sekundärelemente, indem man auf Wiederladung verzichtet, als Primärelemente verwenden lassen. In diesem Sinne ist der Edison-Akkumulator (s. S. 330) bei seiner kostspieligen Elektrodenkonstruktion sicherlich nicht verwendbar, wohl aber dürfte sich die (eventl. regenerirbare) Ceri-Zinksulfatlösung der Auerzelle (Engl. Pat. Nr. 21566, 1901; s. S. 334) nach des Erfinders Angabe statt der Chromsäurelösung der Tauchbatterien gut verwenden lassen. Die E. K. soll über der des Bunsenelementes liegen.

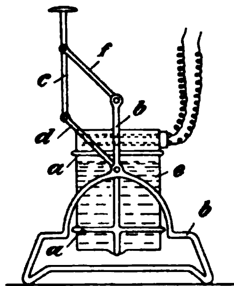


Fig. 85.

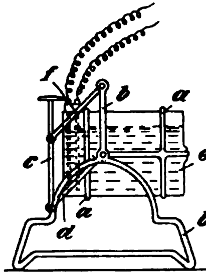


Fig. 86.

Ein vielleicht für manche Zwecke, für welche nur ganz kurze Zeit Strom gebraucht werden soll (z. B. Zündungen), ganz zweckmässiges Element zeigt Fig. 85 und 86 (D. R. P. Nr. 116837, 1899 von Robert Krayn). In der stabilen Ruhelage (Fig. 85) befinden sich beide Elektroden oberhalb der Flüssigkeit. Durch leichten Druck kann das Element um 90° gedreht (Fig. 86) und dadurch zur Bethätigung gebracht werden.

Es mag schliesslich eine hübsche und sehr einfache, im Laboratorium gewiss verwendbare Elementenklemme von W. Mills (Am. Pat.

Nr. 640479, 1899) hier abgebildet werden (Fig. 87 und 88). Dieselbe besteht aus einem gut federnden Drahtstück, dessen eines Ende in eine Oeffnung der Elektrode eingeklemmt wird, während

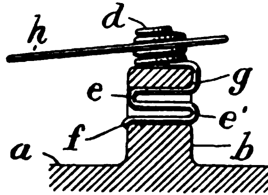


Fig. 87.

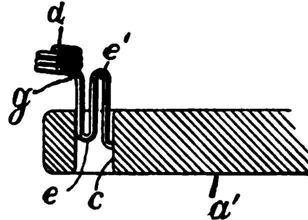


Fig. 88.

das andere spiralig gewunden ist und ein oder mehrere Drahtstücke, (deren Oberfläche beim Hineinpressen sich reinigt) fest klemmend fassen kann.

Thermoelemente. — Wenn es auch nicht gelungen ist den langen Umweg, welchen die Energie in den Elektricitätswerken zurücklegen muss, um von der Kohle an die elektrischen Leiter zu gelangen, zum direkten Weg abzukürzen, welchen das Brennstoffelement darstellt, so ist doch bekanntlich die Abkürzung der Theilstrecke: Wärme—Elektricität im Thermoelement im Kleinen längst gelungen, und es finden sich auch dieses Jahr wieder eine Anzahl neuer, zum Theil interessanter Konstruktionen von Thermosäulen in der Patentlitteratur:

So will L. Gottscho (D. R. P. Nr. 123146, 1899) die Wärmeableitung von der heissen Löthstelle zur kalten dadurch verringern, dass er die heissen Löthstellen fast ganz in eine Wärmeschutzmasse einbettet, aus welcher die Leiter in Form von dünnen Drähten austreten und zur kalten Löthstelle geführt werden.

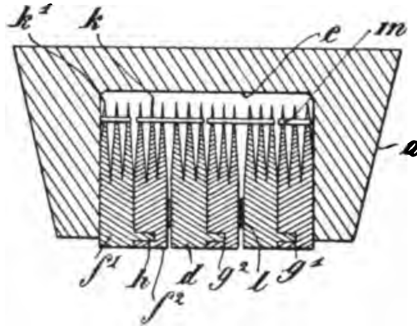


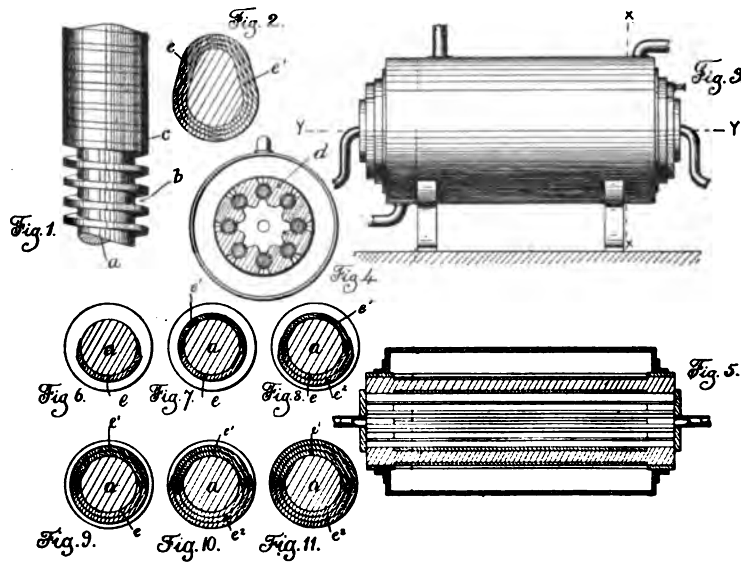
Fig. 89.

Bei J. Matthias (Am. Pat. Nr. 641214. 1898, 652436/7, 1899) füllen die mit Glimmer *l* (Fig. 79) isolirten Elemente die offene Seite einer Thonrinne *a* völlig aus. Während die nach innen gekehrten, zu je zweien verbundenen Spitzen durch kalte, strömende Luft wirksam gekühlt werden, wird das andere Ende der Elemente von aussen durch irgend eine möglichst billige Wärmequelle geheizt.

L. Bénier (Engl. Pat. Nr. 8985, 1901) baut seine Thermobatterie aus einer Reihe Elektrodenplatten *c* und *d* und plattenförmigen, leitenden Heiz- resp. Kühlkörpern *a* und *b* nach dem Schema auf ...*acbdacbd*...

Die hohlen Körper *a* werden von Flammengasen, die Körper *b* von kalter Luft durchstrichen. Die Elektroden können auch eingestampfte Pulver sein. Der Strom wird an den beiden Enden der fest verschraubten Säule abgenommen.

Nach dem Verfahren von B. Jones (D. R. P. Nr. 116 675, 1899, Engl. Pat. 24968, 1899) wird in die Windungen eines schrauben-



förmigen Körpers aus isolirendem Material (Fig. 1) auf der einen Halbseite galvanoplastisch das eine Metall *e* (Fig. 6) niedergeschlagen, darauf diese Schicht mit Wachs überzogen und auf der anderen Seite das andere Metall e_1 niedergeschlagen (Fig. 7), dann wieder diese Schicht geschützt und die Metallschicht der anderen Seite verstärkt u. s. f. (s. Fig. 8 — 11), bis die Schraubengänge des Trägers mit einer Art Spirale ausgefüllt sind, welche sich aus zwei alternirenden Metallen zusammensetzt. Diese Körper werden dann in einen isolirenden Kern *d* (Fig. 4) so eingelassen, dass die eine, nach innen gerichtete Reihe der Kontaktstellen erhitzt, die andere Reihe von aussen gekühlt werden kann.

Sehr beachtenswerth erscheint das Engl. Pat. 2835, 1901 von E. Hermite und C. F. Cooper. Es ist hier das von E. Becquerel untersuchte Thermoelement Kupfersulfür – Kupfer bezw. Messing, welches letztere nach den Erfindern bis 0,3 Volt pro Paar geben soll, technisch ausgeführt. Durch Erhitzen von Kupferstäben in Schwefeldampf werden zunächst starke Kupfersulfürröhren erzeugt, welche leicht von den Stäben abgezogen werden können. Diese Röhren werden an beiden Enden mit einem „Compound"draht — d. i. einem mit Kupferdraht umsponnenen Messingdraht — umwunden und die so vorbereitete Röhre nochmals im Schwefeldampf erhitzt, wobei das Kupfer des Drahtes in Sulfür verwandelt wird, welches mit dem Sulfür der Röhre um den Messingdraht diesen einhüllend herumschmilzt s. Fig. 90, *g* (S. 384). Das so entstandene Element Messing–Kupfersulfür–Messing zeigt Fig. 90 in den verschiedenen Phasen seiner Herstellung. Die eine Kontaktstelle wird durch einen in die Röhre hineinreichenden Eisenstab *o* und Metallmantel *m* geheizt und vor Wärmeabgabe durch die Wärmeschutzmasse *u* geschützt. Das Messing kann, wenn auch weniger gut, durch Neusilber, Platin, Silicium- oder Chromeisen ersetzt werden.

Patente auf Elemente.

Deutschland.

Dercum Nr. 114485, 127088.
Columbus El. Ges. Nr. 114486.
Rawson Nr. 114487.
Kaiser Nr. 114740, 115753.
Bary Nr. 115680.
Jonas Nr. 116675.
Krayn Nr. 116837.
Rosendorff Nr. 121933.
Lingenhöl Nr. 122269.
Parnikoff u. v. Nesselrode Nr. 122270.
Gottscho Nr. 123146.
Jahr Nr. 124979.
Erny Nr. 125787, 127663.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Post Nr. 653590.
Heil Nr. 653770.
O. Keenan Nr. 655368.
Coleman Nr. 658483.
Sreding Nr. 660375.
Brewer Nr. 660836.
Havrison Nr. 662622.
Schönmehl Nr. 663937/8, 664006/7/8, 672715.
Stocum Nr. 664362.
Hess Nr. 665783/4, 665708, 670877.
Hall Nr. 665679.
Lamarre Nr. 665609.
Amwake Nr. 665625.
Reed 668215.
de Rufz de Lavison Nr. 668838.
Heidel Nr. 669085, 685278.
Hussey Nr. 669834.
Fontaine Nr. 670583.
Stevens Nr. 672067.
Darling Nr. 673900.
Seddon Nr. 676281.
Jone Nr 677226.
Brever Nr. 677633.
Fuld Nr. 677652.
Cunningham Nr. 677955.
Mills Nr. 682417
Maquay Nr. 682475.
Splitdorf Nr. 682648.
Chapny Nr. 685101.

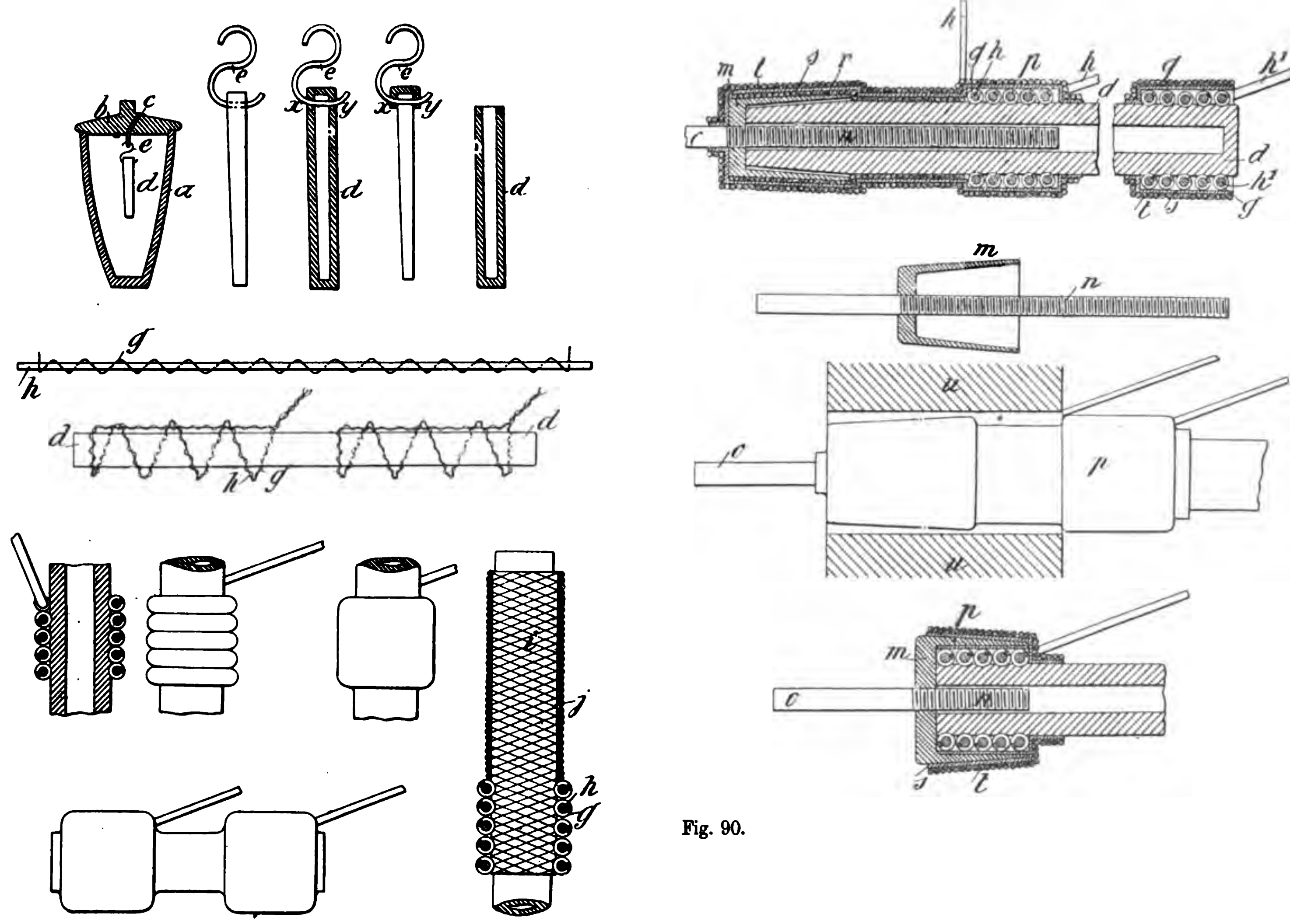


Fig. 90.

Hermite u. Cooper Nr. 685471/2.
Callender Nr. 687121.
Francken Nr. 687833.
d'Infreville Nr. 687885.
Frazier Nr. 688403.
Lurye Nr. 688788.

England.

Martin Nr. 8586, 1900.
Columbus Nr. 21076, 1899.
Langville Nr. 12249, 1900.
Fuld Nr. 16483, 1900.
Jonas Nr. 24968, 1899.
Robinson Nr. 22830, 1899.
Cranford u. Turley Nr. 18904, 1900.
Hermite u. Cooper Nr. 2835, 1901.
Jungner Nr. 7768, 1900.
Abel Nr. 9647, 1900.
Mors Nr. 9781, 1900.
Francken Nr. 12977, 1900.
Heidel Nr. 5017, 1901.
Schönmehl Nr. 10951, 1901.
Erny Nr. 3416/17, 1901.
Tissier Nr. 18036, 1900.
Lessing Nr. 17187, 1901.
Bair Nr. 294, 1901.
Johnson Nr. 2853, 1901.
Rosset Nr. 2587, 1901.
Hermite u. Cooper Nr. 2836, 1901.
Gauzentés Nr. 4586, 1901

Akkumulatoren.

Nachdem die letzten 6 Jahre für die Akkumulatorenindustrie kaum die geringste technische Neuerung von Bedeutung gebracht hatten, stand das vergangene Jahr unter dem Zeichen zweier Erfindungen, die eine gewisse Sensation hervorriefen, da die eine den Namen Edisons, die andere den nicht minder berühmten Auers, des Erfinders des Glühstrumpfes und der Osmiumlampe, trug, und da beide sehr leichte Nichtbleiakkumulatoren verhiessen. Diese Erfindungen sollen nach den Bleiakkumulatoren besprochen werden. Es sei indessen vorweg genommen, dass in ihrer heutigen Gestalt weder die eine noch die andere den Bleiakkumulator wird verdrängen können. Abgesehen von diesen Erfindungen hat sich jedoch die Akkumulatorentechnik auch im letzten Jahre in qualitativer Hinsicht in kaum erwähnenswerther Weise, wohl aber quantitativ tüchtig weiter entwickelt, wenn auch naturgemäss die ungünstige Geschäftslage auch auf diese Industrie ihren Schatten geworfen hat und die Umsätze der grossen Firmen nicht in demselben raschen Tempo sich vermehrt haben wie bisher.

Eine wie grosse Rolle der Akkumulator heute in der Elektrotechnik spielt, erhellt aus einer „Statistik der Elektricitätswerke in Deutschland" vom 1. April 1901, welche die Elektrot. Zeitschrift[1] gebracht hat. Von den bestehenden 768 öffentlichen Beleuchtungs- und Kraftcentralen (mit Ausschluss der Bahncentralen) arbeiten 624 mit Gleichstrom und von diesen nur 24, also nur 3,8 % (gegen 6,9 %

1) 22. 720.

im Vorjahre), ohne Akkumulatorenbatterien. Es sei allerdings bemerkt, dass die Gesammtmaschinenleistung der Gleichstromwerke nur rund die Hälfte von derjenigen — rund 480000 PS. — aller Werke beträgt, während die andere Hälfte dem Dreh- und Wechselstrom zufällt.[1] Ferner hat bekanntlich der Akkumulator in den letzten Jahren eine bedeutende Verwendung im Betriebe von Bahncentralen gefunden, in welchen die Maschinen nur den mittleren Energiebedarf liefern, während die fortwährenden, sehr beträchtlichen, dieses Mittel über- oder unterschreitenden Schwankungen von der „Pufferbatterie" getragen werden, welche den Maschinen stets parallel geschaltet ist. Ausser den 103000 PS, welche zum Bahnbetriebe in Deutschland von elektrischen Maschinen (fast durchweg Gleichstrom) geliefert werden, sind so noch ca. 23000 PS aus Akkumulatoren verfügbar.[2]

Die grosse Erwartung, welche das Publikum auf „akkumobile" Fahrzeuge gesetzt hat, hat sich andrerseits nicht bestätigt. Der Akkumulator ist, um hier die erhoffte Verbreitung zu finden, entweder zu schwer oder zu gebrechlich, meist aber beides zugleich. Wir entnehmen diesbezüglich einem Berichte von A. Bainville über das Ergebniss eines Wettbewerbs, welchen der Automobil-Club de France im Jahre 1899 veranstaltet hatte, einige Angaben:[3] Von 18 konkurrirenden Batterien ertrugen nur 8 mehr als 60 Entladungen. Das günstigste Ergebniss war 135 Entladungen. Grössere Reparaturen waren dabei nicht zugelassen. Der Nutzeffekt war ein ausreichend günstiger und schwankte zwischen 60 und 70 %. Die spezifische Leistung der Zellen betrug zwischen 8,7 und 15 W.-St. pro Kilo. Gegen die Art der Ausführung der Versuche dürfte allerdings mancherlei einzuwenden sein; immerhin geben dieselben ein ungefähres Bild von der Leistungsfähigkeit einer solchen Batterie. Es sei hier erwähnt, dass C. Heim (D.R.P. Nr. 118666, 1900) die Kapacität von Automobilbatterien durch Erhitzen (mittels Spiritus, Petroleum, Heissluft etc.), wenn es sich um besondere Beanspruchungen handelt, erhöhen will. Die Kapacität wird nach seinen Versuchen (s. S. 282) durch Steigerung der Temperatur um 35° verdoppelt. —

1) Das Anlagekapital aller dieser deutschen Werke wird übrigens auf beiläufig 540 Millionen geschätzt!

2) Statistik der elektrischen Bahnen in Deutschland nach dem Stande vom 1. Sept. 1900. Elektrot. Zeitschr. **22**. 118.

3) Concours international d'Accumulateurs. Juin — Déc. 1899. Paris, Imprimerie générale Lahure 1900.

Einige Verbreitung haben transportable Batterien zur Beleuchtung der Eisenbahnwaggons gefunden. Man ist zur Zeit — anscheinend mit Erfolg — von mehreren Seiten bemüht, die relativ grossen, auswechselbaren Batterien, wie sie z. B. die Schweizer Bahnen[1] besitzen, durch kleine Batterien zu ersetzen, welche nur beim Aufenthalt des Zuges und bei langsamer Fahrt zur Lichtlieferung herangezogen werden, während in normaler Fahrt eine kleine, der Batterie parallel geschaltete und von der Wagenachse angetriebene Dynamo die Lampen speist und gleichzeitig die Batterie lädt. Das Einschalten dieser Dynamo erfolgt automatisch, sobald der Zug seine normale Geschwindigkeit und somit die Maschine ihre normale Spannung erreicht hat, und zwar vermittelst eines Centrifugal- oder eines Spannungsrelais. Ein zu hohes Ansteigen der Spannung bei grösserer Zuggeschwindigkeit wird bei System Stone[2] in der Weise verhindert, dass die exzentrisch aufgehängte Dynamo aus ihrer Ruhelage geräth, wodurch der Antriebsriemen ins Gleiten kommt. Bei System Vicarino[3] (D. R. P. Nr. 124646, 1899, der Akk.-Werke Pollak) und Moskowitz[4] besorgt eine eigenthümliche Compoundwickelung ohne weitere Vorrichtung die Konstanthaltung der Dynamospannung, während bei System Dick (D. R. P. Nr. 94789, 1896; 108822, 1897; 116545, 1899) ein automatischer Nebenschlusswiderstandsregulator der Geschwindigkeit proportional sich bethätigt und die Wirkung letzterer auf die Dynamospannung kompensirt. Alle diese Systeme besitzen natürlich ausserdem eine Vorrichtung zum Kommutiren des Stromes bei Wechsel der Fahrtrichtung.

In den grossen Telephon- und Telegraphenämtern hat der Akkumulator in den letzten Jahren in zunehmendem Maasse das Primärelement verdrängt (s. S. 302). Wir entnehmen dem Kataloge einer Berliner Akkumulatorenfabrik die Mittheilung, dass auch an bereits 10000 Fernsprechanschlüssen in Berlin der Mikrophonstrom von je einem kleinen Akkumulatoren geliefert wird.

Die weiteren Verwendungsweisen des Akkumulators sind zu zahlreich und zu bekannt, um besonders erwähnt zu werden.

Alle Akkumulatoren sind bekanntlich einer mehr oder minder grossen Abnutzung unterworfen. Die Kapacität der Bleischwamm-

---

1) Die Anlage der Jura-Simplonbahn besass vor einem Jahre über 1100 Batterien à 2 Kw.-St., die Wagen der Deutschen Reichspost 1735 Batterien à 3,6 Kw.-St. (nach einem Vortrage von Büttner, Elektrot. Zeitschr. 22. 17).

2) D. R. P. Nr. 92768, 1895. Dieses System ist in England sehr verbreitet.

3) In Frankreich versuchsweise in Verwendung.

4) In Amerika ziemlich verbreitet.

platten nimmt ab, während gleichzeitig die Masse „schwindet“, d. h. kompakter wird. Die Superoxydplatten verlieren ihre aktive Masse und zerfallen schliesslich, indem sie durchformirt werden. Wenn man bedenkt, dass die aktive Masse ein Pulver allerfeinster („molekularer“) Vertheilung ist, wie ihre relativ gute Ausbeutung zur Stromlieferung beweist, und dass ein feines Pulver ein instabiles Gebilde darstellt, welches seine Oberfläche zu verkleinern, d. h. sich zu vergröbern strebt, so versteht man das Schwinden und den Kapacitätsverlust der Negativen. Bei den positiven wird derselbe Vorgang, aber durch andere Einflüsse (mechanische Fortführung der Masse u. dergl.) überdeckt anzunehmen sein. — Diese Abnutzung der Platten verlangt ihren Ersatz nach einer gewissen Zeit. Der Akkumulatorenfabrikant würde es natürlich mit Freude begrüssen, wenn sich ihm ein Weg eröffnete, das abgenutzte Material von Neuem mit Nutzen zu verwenden. Die Akkumulatoren- und Elektricitätswerke A. G. vorm. W. A. Boese u. Co. (D. R. P. Nr. 111912, 1899) haben sich mit Hinblick darauf folgendes Verfahren zur Aufarbeitung der verbrauchten Masse patentiren lassen: Die Masse (sie enthält bei Boese'schen Batterien Theerbestandtheile) wird gewaschen, getrocknet, gepulvert, eventuell noch mit Alkalikarbonatlösung behandelt und auf 350° bis 500° erhitzt, wobei Mennige und Glätte in einer Vertheilung entsteht, welche zur Verwendung als Paste sehr geeignet sein soll.

Ein transportabler Akkumulator soliderer Konstruktion giebt heute ca. 6 Amp.-St., ein solcher leichtester Konstruktion bis 20 Amp.-St. maximale Kapacität pro Zellenkilo. Man muss letzteres als eine sehr hohe Zahl ansehen, wenn man bedenkt, dass diese 20 Amp.-St. der Theorie nach 166 g aktiver Masse und 240 g 30 prozentiger Schwefelsäure beanspruchen, also bereits ein Gewicht von über 0,4 kg.

Die Phantasie der Erfinder hat sich bekanntlich mit Vorliebe dem Problem der Akkumulatorelektroden zugewandt, und auch das vergangene Jahr ist reich an Ideen gewesen, die, mehr dem Bedürfniss nach dem Neuen als nach dem Zweckmässigen entsprungen, weniger technisch als psychologisch interessant sind. Es kann natürlich sich im Folgenden nur um eine Auslese vom technisch interessanten handeln. Nur als Beispiel eines selten naiven Erfindergemüthes sei das — zum bessern Verständniss mit einer Figur geschmückte — Engl. Pat. Nr. 484 v. 8. I. 01 der Globe Electric Company in St. Louis erwähnt. Die Zelle besteht aus einem Aluminiumgitter und einer Kohleelektrode in gesättigter Kochsalzlösung. Als Vorzüge des Akkumulators (sic!) werden, der Reihe nach ausführlich besprochen: Einfachheit, Billigkeit, geringes Gewicht, Niedriger Gefrierpunkt, Un-

schädlichkeit des Elektrolyten. Den Vorzug Strom zu liefern hat allerdings der famose Akkumulator nicht.

Die zur Zeit in den Handel gebrachten Akkumulatoren haben fast durchweg gepastete Schwammbleiplatten. Die Superoxydplatten

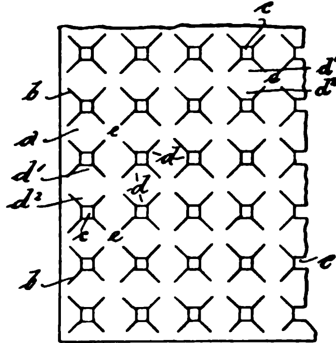


Fig. 91.



Fig. 92.

sind theils gepastet, theils sogenannte Grossoberflächenplatten, d. h. massive Bleiplatten von grosser Oberfläche, welche durch irgend ein Verfahren oberflächlich superoxydirt sind.

Von Erfindungen, welche sich auf **gepastete Platten** beziehen, sei zunächst einer Prägmaschine von C. Tiefenthal, C. Meyer und F. Neblung, (D. R. P. Nr. 108377, 1898) Erwähnung gethan. Mit derselben sollen aus einer glatten Bleiplatte durch beiderseitig vertikal eindringende Druckstifte Vertiefungen eingeprägt werden so, dass noch eine dünne Seelenwand in der Mitte bestehen bleibt.

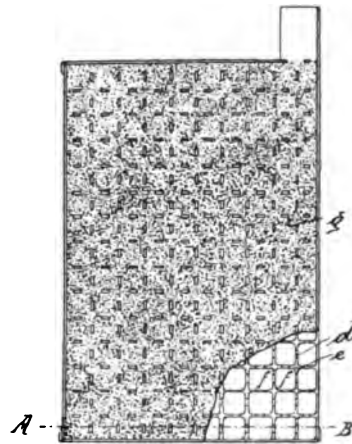


Fig. 93.

Eine Giessform, welche während des Gusses mit Gas geheizt, zum Abkühlen des Gusses mit Luft gekühlt wird, hat sich P. J. Davies (Engl. P. Nr. 16293, 1899) patentiren lassen.

Die Elektrode von E. Lyman Lotdell (D. R. P. Nr. 112111, 1899) wird aus einem Bleiblech mit Einschnitten (Fig. 91) durch Aufbiegen der Lappen *d* in der aus Fig. 92 und 93 erhellenden Weise hergestellt.

In ganz ähnlicher Weise biegt Elmer A. Sperry (Am. Pat. Nr. 649998, 1899) einen Masseträger von wellenförmigem Querschnitt

(um die Ausdehnung der Masse aufzunehmen) aus einem Bleiwellblech mit Einschnitten.

Auch W. J. Jackson (Engl. Pat. Nr. 21538, 1900), K. J. Meyers (D. R. P. Nr. 122880, 1899) und R. Welford (Engl. Pat. Nr. 8522. 1899) verfahren ähnlich.

A. A. Riasse und J. J. Sengeisen (Engl. Pat. Nr. 12702, 1900) giessen Blei durch ein Haufwerk von sich unter 90° kreuzenden Nadeln. Jede Schar von parallelen Nadeln endigt in einer Metallplatte. Die drei Scharen sind durcheinander gesteckt, so dass die nach den drei Richtungen des Raumes verlaufenden Nadeln einander kreuzend berühren. Aus dem Gussstück werden die Nadeln herausgezogen und der erhaltene Block dann in Platten beliebiger Dicke zerschnitten, welche sehr grosse Oberflächen (— nämlich die der Nadeln —) besitzen. Diese Träger werden mit Masse gefüllt. — Auf ähnliche Weise giesst auch H. C. Porter (Am. Pat. Nr. 669487, 1900) seine Elektroden.

Engl. Pat. Nr. 21233, 1900 von Th. Pescatore und der Tudor Acc. Co. Ltd. beschreibt eine Zelle, deren positive und negative Elektrodenplatten aus je zwei dünnen symmetrischen Plattenhälften bestehen. Die Hälften sind elektrisch mit einander verbunden und werden durch kleine Vorsprünge in geringer Entfernung von einander gehalten, so dass der Elektrolyt vom Innern der Platte aus nach beiden Seiten in die Masse hinein diffundiren kann.

In den letzten Jahren sind auch runde Elektroden mehrfach erfunden worden, obwohl diese Idee angesichts der unvollkommenen Stromvertheilung im Innern der Masse, des grösseren inneren Widerstandes der Zelle und der Komplizirtheit der Konstruktion keine glückliche zu nennen ist. Es sei zunächst der von Philippart erfundene Akkumulator „Phénix" (Éclairage électrique 1900, Bd. 22, 57) erwähnt, dessen Elektroden sich aus ca. 2 mm dicken und 8 cm langen Hartbleistäben zusammensetzen, die oben und unten kleine Hartbleischeibchen tragen, bis zu deren Rand die Stäbe mit Masse vollgefüllt sind. Auf die so entstandenen Cylinder werden kleine 0,1 mm hohe Ebonitringe aufgereiht, so dass sie die Cylinder von oben bis unten bedecken. Diese Säulchen werden in gewünschter Anzahl mit ihren Enden an einander gelöthet und diese Elektroden in der Weise angeordnet, dass stets eine positive zwischen vier negative (und umgekehrt) kommt. Die positiven Elektroden werden dann an einer Bleiplatte hängend festgelöthet, die negativen werden durch Löcher in dieser Platte hindurchgeführt und in gleicher Weise an einer höher befindlichen Platte angelöthet. Grosse Zellen werden nach diesem kostspieligen Verfahren aus bis zu 17500 Einzelelektroden

zusammengesetzt. Das Kilo des Elementes liefert 15 Watt-Stunden (Centralblatt f. Akk. und Elementenkunde I, 215).

Nach einem neueren Franz. Pat. Nr. 299303 wird der Akkumulator anders hergestellt: Ein Hartbleistab befindet sich im Innern einer porösen Thonröhre, welche von einer Bleispirale locker umwunden ist. Das Innere der Thonröhre ist mit der positiven aktiven Masse angefüllt. Die Aussenwand der Thonröhre ist von der Schwammbleischicht umgeben, welche von perforirtem Blei zusammengehalten wird. Bleistab und Bleispirale bilden die Stromführungen. Das Zellenkilo soll bis zu 30 Volt geben können. (J. Reyvart, Éclailage électrique Bd. 25, S. 454.) Aehnlich sind die Elektroden von A. S. Eneas (Am. Pat. 665195, 1897) und von H. J. Cogswell (Am. Pat. Nr. 646894, 1900) konstruirt.

H. M. Wollaston und Th. V. Sherrin (Engl. Pat. Nr. 11358, 1900) tordiren ein gelochtes Bleiband *a*, (Fig. 94) füllen es mit

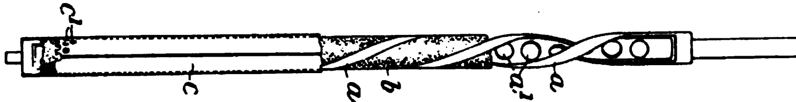


Fig. 94.

Masse *b* aus und isoliren das Ganze durch eine federnd sich anlegende Isolation *c*. Die Elektroden werden zu plattenartigen Gebilden neben einander gelöthet (vergl. auch Éclairage électrique, Bd. 22, S. 57).

Der Akkumulator „Max“, welchen die Firma Ruphy u. Cie. in Paris nach Patenten von J. J. Heilmann (Engl. Pat. Nr. 13656, 1900; Nr. 15905, 1001; D. R. P. Nr. 123512, 1900) fabrizirt, ähnelt den soeben beschriebenen, verdient aber dadurch ein grösseres Interesse, dass er den Vorzug besitzt, nahezu völlig auf mechanischem Wege hergestellt zu sein. Aus dem Cylinder 4 (Fig. 95) wird Masse vermittelst des Kolbens 15 durch die Oeffnung 5 herausgepresst, deren Durchmesser gleich dem der Elektrode ist, während gleichzeitig ein Hartbleifaden zentrirt durch diese Oeffnung von Oeffnung 6 her gezogen wird. Nach einer bestimmten Länge des gepasteten Fadens verkleinert sich Oeffnung 5 durch die Vorrichtung 17, so dass nur der Faden weiter gezogen wird, wobei gleichzeitig der Kolben stehen bleibt. Der so entstehende blanke Theil wird dann durch die Schere 7 durchschnitten; er dient zum Verlöthen der Elektroden. Diese — 80 bezw. 220 mm langen — Elektroden werden dann auf einer Maschine mit Isolirstoff umsponnen. Nach einer anderen Variante des Verfahrens werden sie sofort beim

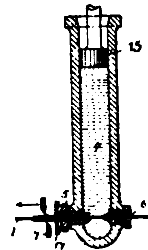


Fig. 95.

Heraustreten aus der Presse umsponnen. Die Maschine soll (vgl. l'Éclairage électrique **29**, 400) 40 Elektroden von 22 cm Länge und 6 mm Dicke pro Minute mit Hilfe eines Arbeiters herstellen können. Die Kapacität beträgt 26,4 W.-St. (7 stündig) pro Zellenkilo.

Es sind wiederholt Konstruktionen angegeben worden, bei denen um Gewicht zu sparen der Masseträger aus leichtem nichtleitenden Materiale und nur die stromzuführenden Theile aus Blei bestanden. A. Ricks (Engl. Pat. Nr. 10974, 1900; D. R. P. Nr. 116469, 116470, 1899; Nr. 116413, 1900) benutzt geeignet geformte Träger aus Hartgummi, Celluloid, Glimmer, Thon etc., auf welchen festhaftend zahlreiche kleine „Haltekörperchen" sitzen. Dieselben bestehen aus mit geeigneten Bindemitteln angemachter aktiver Masse und sind auf dem Träger entweder aufgeklebt oder angeschmolzen. Die Stromzuführung soll — ohne Löthung — durch auf der Masse aufliegende perforirte Bleibleche *a* (Fig. 96) vermittelt werden, welche von einer Zelle in die andere herübergebogen und durch federnde, nichtleitende Körper *b* b_1 an die Masse gedrückt sind. Nach D. R. P. Nr. 113207, 1899 desselben Erfinders wird der Leiter in den geeignet geformten, nichtleitenden, gepasteten Träger einfach hineingesteckt. Aehnlich ist das D. R. P. Nr. 117749 von E. Topp, sowie das Am. Pat. Nr. 645750, 1899 von P. Kennedy.

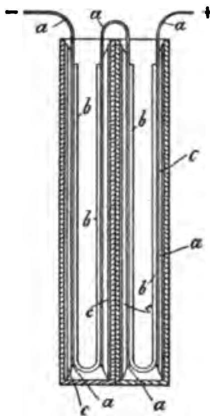


Fig. 96.

Bei A. Reuterdahl (Am. Pat. Nr. 653883, 1900, vgl. auch Centralbl. f. Akk. und Elementenkunde II, 311) bestehen die Elektroden aus flachen Kästen von nichtleitendem Materiale, deren Wände aus herausschiebbaren, perforirten Hartgummiblättern gebildet sind. Die Kästen sind mit der Masse gefüllt, in deren Mitte sich ein stromführendes Gitter befindet. Die Abnutzung trifft nach dem Erfinder nur die Masse, nicht aber Kästen und Gitter, ist also relativ gering. — Die Erfinder von nicht leitenden Trägern dürften jedoch bei praktischer Anwendung ihrer Konstruktionen sehr enttäuscht sein!

Aluminiumbleche als Stromzuführung sollen in dem Franz. Pat. Nr. 292792, 1899 von Semprun und Fortun angewendet werden. Die Masse ist in perforirter Hülle aus Isolationsmaterial festgehalten. Die Kapacität beträgt angeblich pro Zellenkilo: 19 Amp.-St. (Vgl. Centralbl. f. Akk. u. Elementenkunde I. 172), also nicht übermässig viel.

A. Tribelhorn (D. R. P. Nr. 125651, 1900) hat den seltsamen Einfall, seine Doppelelektroden (Jahrb VI, 262) vertikal in Kästen auf-

zustellen und gegen deren Wandung durch Kautschukdichtung abzudichten. Die hier verwendeten Elektroden bestehen aus nicht leitenden Rahmen, in welchen die aktive + — Masse einen einzigen Block (sic!) bildet, dessen mittlerer Theil mit einem für Flüssigkeit undurchlässigen Stoff getränkt ist; oder es wird eine elastische Membran zur Trennung der positiven von der negativen Massehälfte benutzt. Um die beiden Massehälften elektrisch zu verbinden ist die Rahmenwand, an der die Masse anliegt, mit Blei ausgelegt.

Die Lösung des Problems, die Elektrodengitter auf maschinellem Wege mit der Masse zu füllen — ein Problem welches Heilmann auf eigenartige Weise (s. o.) für seine Elektroden gelöst hat —,

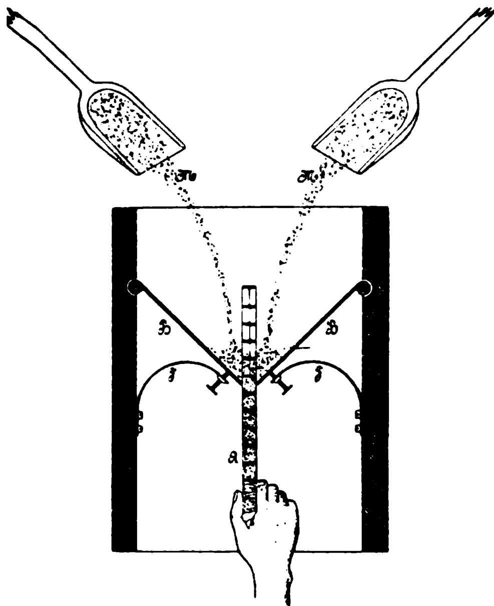


Fig. 97.

Fig. 98.

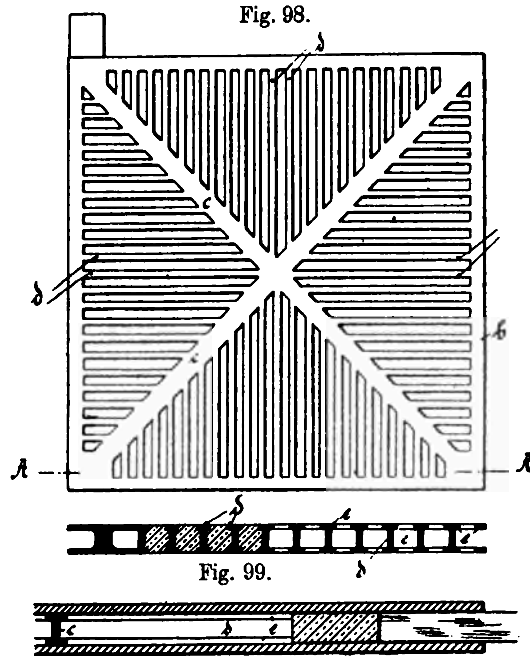


Fig. 99.

Fig. 100.

ist für den Akkumulatorentechniker von grosser Wichtigkeit und hat demgemäss — allerdings, soweit dem Referenten bekannt, bisher ohne praktisches Resultat — viel Kopfzerbrechen verursacht.

Dr. C. Capelle und E. Levermann (D. R. P. Nr. 112114, 1899) verfahren auf die durch Fig. 97 schematisch angedeutete, wohl ohne weiteres verständliche Art und Weise.

E. Franke (D. R. P. Nr. 120505, 1900) presst die Masse unter Druck vermittelst eines mechanisch bewegten Kolbens aus einem Cylinder in das Gitter.

Fr. Vörg (D. R. P. Nr. 127274, 1900) benutzt zu demselben Zweck gegossene Gitter wie Fig. 98, 99, dessen Stäbe I förmigen Querschnitt haben. Das Gitter wird zwischen zwei Metallplatten eingespannt und die Masse durch geeignete Vorrichtungen von den vier offenen Schmalseiten des Gitters aus ins Innere hineingepresst (s. Fig. 100).

Die Zahl der Patente, welche sich auf **Grossoberflächenplatten** beziehen, ist nicht gering. Es handelt sich bei allen wesentlich darum, einem massiven Bleikörper eine grosse Oberfläche — nicht immer unter Berücksichtigung der Stabilität und guten Stromvertheilung — zu ertheilen. Diese Oberfläche wird dann durch allerlei elektrolytische oder auch rein chemische Verfahren oberflächlich in Superoxyd verwandelt, das also in sehr ausgebreiteter dünner Schicht zur Wirkung kommt. Diese Art Elektroden haben sich, wie gesagt, nur als positive Elektroden bewährt. Ihr Gewicht ist naturgemäss grösser als das leichter gepasteter Elektroden.

Eine Besprechung der neueren Patente von W. Majert und F. Berg (D. R. P. Nr. 107823, 1898; Nr. 124388, 1900; Engl. Pat. Nr. 24473, 1899; vgl. bezüglich des Hauptpatentes D. R. P. Nr. 94654, 1896; vgl. Jahrb. IV, 215), welche durch eine Art pflügendes Messer eine Bleiplatte zerfurchen, kann unterbleiben, da die Gesellschaft, welche diesen Akkumulator seiner Zeit fabrizirte, nicht mehr existirt.

Die Kölner Akkumulatorenwerke Gottfried Hagen (D. R. P. Nr. 116924, 1899) durchschneiden vermittelst eines Schneidewerkzeugs

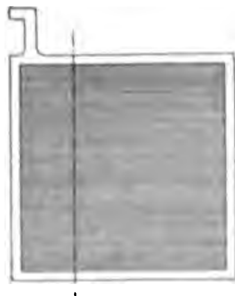


Fig. 101.

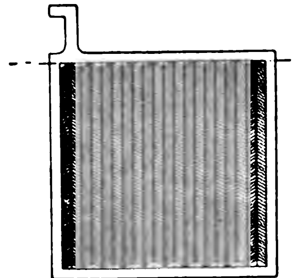
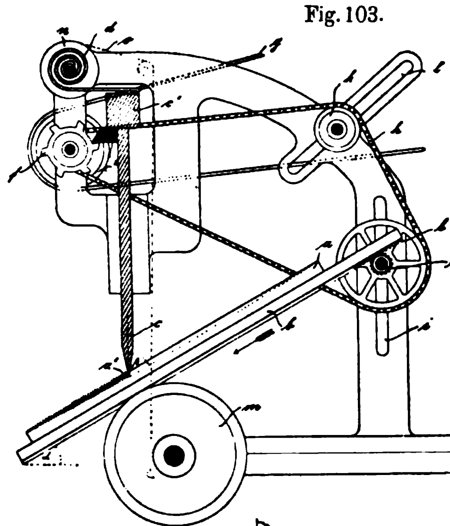


Fig. 102.

die horizontal verlaufenden Lamellen einer Grossoberflächenplatte in nahen Abständen abwechselnd von oben nach unten und in umgekehrter Richtung, wobei die Ränder der Lamellen durch das Werkzeug etwas mitgeführt werden. Die Lamellen verlaufen dann auf der fertigen Platte wie Fig. 101 und 102 zeigen im Zickzack, wodurch die Gasentbindung erleichtert wird.

Dr. E. Andreas (D.R.P. Nr. 114118, 1899) bearbeitet glatte Bleiplatten *a* (Fig. 103) mit einem auf und abgehenden Messer *c*. Die Platte wird mit dem schrägen Tisch *b*, dessen Winkelstellung regulirbar ist, über die Rolle *m* geführt. Letztere kann etwas excentrisch sein, wodurch der obere Theil der Platte, an dem die Fahne sitzt, etwas vom Messer entfernt wird. Dadurch bleibt eine grössere Dicke der Seele am oberen Theil gewahrt was für die Stromzuführung günstig ist. Fig. 104 bis 106 zeigt die Wirkung der Maschine bei verschiedenen, Arbeitswinkeln und je nachdem die Platte von unten nach oben oder umgekehrt geführt wird.

Fig. 103.



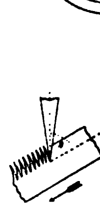


Fig. 104.



Fig. 105.

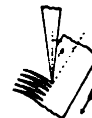


Fig. 106.

W. Stockmeyer (D. R. P. Nr. 128608, 1900) beschreibt eine Vorrichtung zum Einschneiden von Rillen mit Hülfe eines Messers, welches Aussparungen in der Schneide zur Herstellung von Verstärkungsrippen in der Platte besitzt.

Die Gould Storage Batterie Co (D. R. P. Nr. 116373, 1899) stellt ihre Grossoberflächenplatten nach einem Walzverfahren her. Auf zwei Walzenkernen sitzen dünne (0,35 mm dicke) Kreismesser fest auf, zwischen denen schmale lockere $^1/_2$ mm breite Ringe sich befinden, welche die Messer vor dem Verbiegen beim Eindringen in das Bleiband schützen sollen. Das durch die Messer verdrängte Blei wird in die Zwischenräume der Messer hineingetrieben, wobei die lockeren Ringe nachgeben. (Vgl. Centralbl. f. Akk. u. Elementenkunde 1902, 1).

Auch R. v. Berks und J. Renger (D. R. P. Nr. 118996, 1899) zerfurchen eine Bleiplatte zwischen einem Walzenpaar ähnlich dem vorigen. Die Platte geht aber bei ihnen wiederholt in stets veränderter Lage durch die Messer, so dass sie schlieslich mit zahllosen feinen Erhöhungen besät erscheint.

Nach dem Engl. Pat. Nr. 14086, 1901, von R. J. **Gülcher** werden 0,25 — 0,4 mm dicke Bleistreifen abwechselnd mit kürzeren Papierstreifen, welche nicht bis ans Ende der Bleistreifen reichen, zu Blöcken angehäuft. Diese Blöcke werden in geeignete Metallrahmen gebracht und mit diesen in eine Giessform eingelegt. In derselben werden sie mit Blei umgossen, wobei die aus dem Rahmen herausragenden Bleienden verschmolzen und mit den Quer- und Längs-

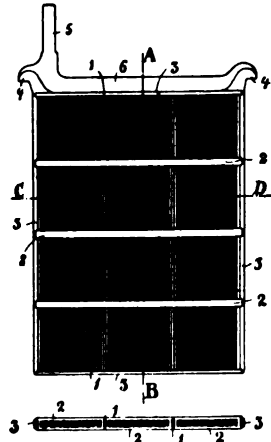


Fig. 107.

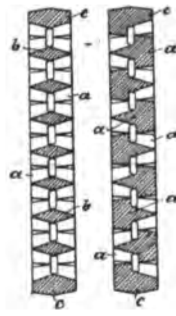


Fig. 108. Fig. 109.

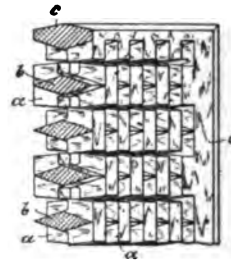


Fig. 110.

rippen der Platte vereinigt werden (siehe Fig. 107). Nach dem Formiren der fertigen Platte werden die Papierstreifen durch konzentrirte Schwefelsäure und darauf folgendes Trocknen herausgelöst.

Die gegossene und gepastete (Grossoberflächen-) Platte der **Akk. u. Elektr. Werke A.-G. vorm. W. A. Boese u. Cie.** (D. R. P. Nr. 104243, 1898; s. Jahrb. VII 323) wird in dem Zusatzpatent Nr. 115006, 1900, in interessanter Weise abgeändert. Sie besteht nunmehr aus lauter Gebilden *a*, von denen immer abwechselnd Basis und Spitze in einer Linie liegen (Fig. 109). In der zu dieser Linie senkrechten Richtung kommen stets Mitte der Basis und Spitze direkt aneinander zu liegen, wie aus dem Bilde (Fig. 110) ersichtlich. Die schliesslich gepastete Platte wird so von zusammenhängenden Bleirippen rhombischen Querschnitts *b* (Fig. 110), sowie auch von zusammenhängenden Masserippen durchzogen, da die Gebilde sich nicht völlig decken sondern im Innern der Platte längliche Öffnungen frei lassen, durch welche hindurch gleichzeitig auch die Masse beider Plattenseiten unter sich in Verbindung steht.

Interessant ist ein allerdings kostspieliges Verfahren der gleichen Erfinderin (D. R. P. Nr. 123832, 1900) zur Erzeugung von Platten mit ausserordentlich grosser Oberfläche. Gegossene oder

gepresste Stücke (Fig. 111) werden mit dünnem Ueberzug von Superoxyd oder löslicher Farbe versehen und darauf in den Walzräumen *a*, *b*, *c* des Walzwerks (Fig. 115) successive zu den Gebilden Fig. 112,

Fig. 111.

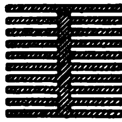


Fig. 112.

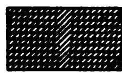


Fig. 113.





Fig. 114.

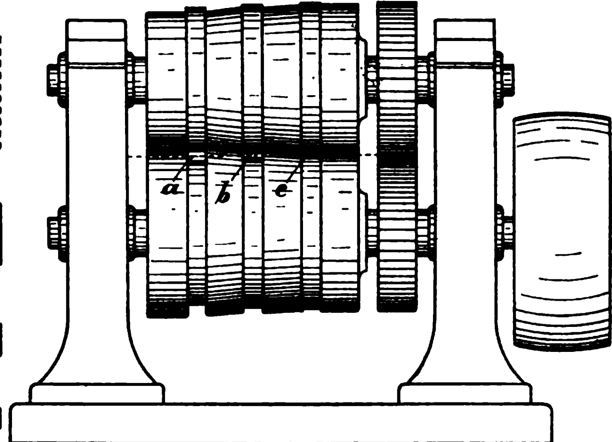


Fig. 115.

113, 114 ausgewalzt. Der Ueberzug verhindert Vereinigung der Bleilamellen, welche so schliesslich bis auf 0,05 mm ausgewalzt werden.

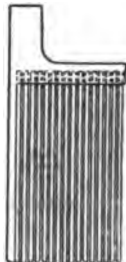


Fig. 116.



Fig. 117.

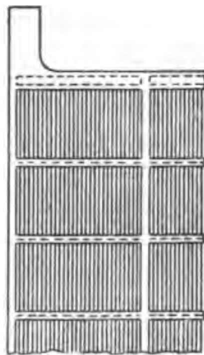


Fig. 118.

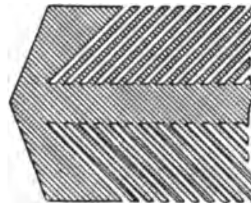


Fig. 119.



Fig. 120.



Fig. 121.

Ist die ursprüngliche Oberflächenentwickelung (d. i. das Verhältniss der wirklichen Oberfläche zur projicirten) = 11, so kann man mit diesem Verfahren schliesslich bis zur (allerdings unpraktischen) Oberflächenentwickelung 100 gelangen, während, soviel Ref. weiss, die höchste Oberflächenentwickelung bekannter Systeme ca. 20 beträgt. Die so erhaltenen Streifen werden

dann (wie Fig. 116, 117, 118 zeigt) zu Elektroden vereinigt. — Durch Auswalzen plattenförmiger Gebilde (wie Fig. 119), deren Rippen schräg geneigt sind, erhält man ohne Weiteres Platten vom Querschnitt Fig. 120 und 121.

Die Maschinenfabrik von E. Franke, welche sich seit einigen Jahren mit viel konstruktivem Geschick der Fabrikation von Artikeln

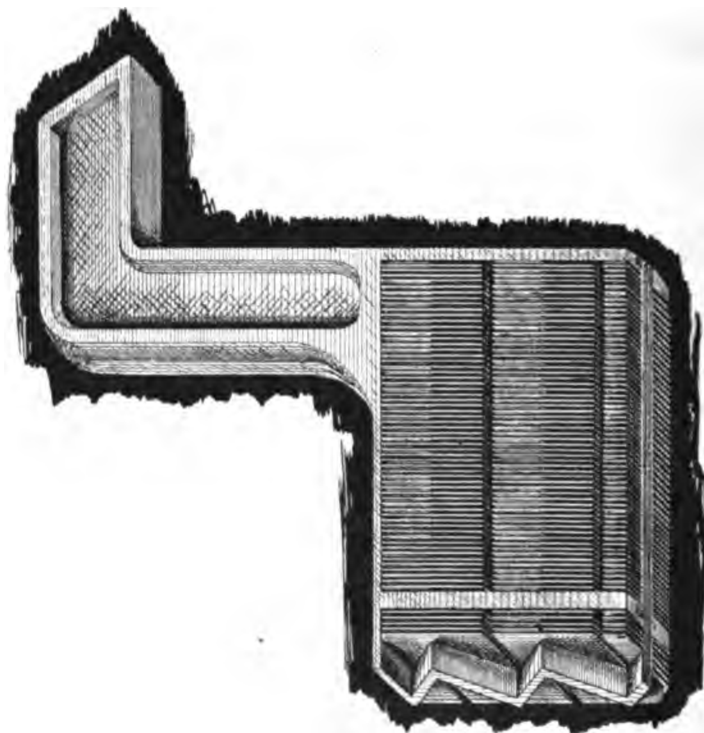


Fig. 122.

der Akkumulatorenindustrie, insbesondere Giessmaschinen und Bleiträgern widmet, hat sich durch D. R. P. Nr. 119266, 1898, eine Form zum Giessen von Platten mit zickzackförmigem Kern (wie Fig. 122, beschrieben im Patent von Dr. Lehmann und Mann D. R. P. Nr. 100137, 1897) schützen lassen. Die Backen der Form sind im wesentlichen aus zweierlei Lamellen, welche mit einander entsprechend den Erhöhungen und Vertiefungen der Platte abwechseln, zusammengesetzt. Das Charakteristische ist, dass die den Vertiefungen der Platte entsprechenden Lamellen (mit zickzackförmigem Rande) durch einen Mechanismus aus dem Gussstücke bis über den äusseren Rand desselben zurückgezogen werden, wodurch das Gussstück nach Oeffnen der Form mit Leichtigkeit herausnehmbar wird.

Zum **Formiren** der Grossoberflächenplatten sind vielerlei Verfahren — zumeist elektrolytische — in Gebrauch, welche bekanntlich fast durchweg vom Fabrikanten geheim gehalten werden. Der überwiegenden Mehrzahl dieser Verfahren ist die Anwendung eines Anions gemeinsam, welches mit $Pb^{\cdot\cdot}$ ein wasserlösliches Salz bildet. Es entsteht dabei unter geeigneten Bedingungen in schwefelsaurer Lösung aus dem Blei interessanter Weise sofort Bleisuperoxyd und nicht erst Bleisulfat!

H. Beckmann (D. R. P. Nr. 110228, 1899) lässt sich die Verwendung einer Lösung von schwefliger Säure — rein oder durch Mischen eines Sulfites oder Hyposulfites mit Schwefelsäure erzeugt — patentiren. Das Verfahren würde, wenn es ginge, den Vortheil des Fernbleibens schädlicher Anionen haben, da die schweflige Säure schliesslich von PbO_2 zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Carl Luckow (Engl. Pat. Nr. 24960, 1899, vgl. Jahrb. II, 69) nimmt als Formirflüssigkeit Lösungen von Alkali oder Erdalkalihydraten in einer Konzentration von 1 : 1000. Kohlensäure muss nach dem Erfinder fern gehalten werden. Es bildet sich zunächst $Pb(OH)_2$, dann PbO_2. Der Strom (10 — 20 Amp./qm) wird nach stets mehrtägiger Einwirkung wiederholt kommutirt. Die so entstehenden Schwammbleiplatten sind als Negative zu benutzen, die positiven Platten werden in Kaliumcarbonatlösung nachformirt. — Es liegt der Verdacht sehr nahe, dass hier Spuren anderer Anionen als OH, wesentlich wohl Cl-Ionen wirksam sind.

Schwefelwasserstoff in sehr verdünnter Schwefelsäure wird in dem D.R.P. Nr. 127275, 1900, der Sächsischen Akkumulatorenwerke A.-G. zum Formiren vorgeschlagen. — D. R. P. Nr. 124787, 1900, derselben Firma beschreibt ein umständliches Formirverfahren mittelst sehr verdünnter Salpetersäure.

O. Krüger u. Co. (D. R. P. Nr. 107921, 1898) lässt ein Bleiblech in einer Centrifuge rotiren und schlägt gleichzeitig Schwammblei auf chemischem oder elektrolytischem Wege auf ihm nieder. Durch Veränderung der Umlaufgeschwindigkeit soll man den Niederschlag mehr oder weniger dicht machen können. Die ring- oder scheibenförmige Anode muss dem Blech nahe gegenüberstehen, damit sie den Kontakt mit der rotirenden Flüssigkeit nicht verliert. (Vgl. den Abschnitt „Galvanoplastik“.)

R. Bauer (D. R. P. Nr. 115605, 1900) will poröse Platten durch Eingiessen rothglühenden Bleies in eine mit geschmolzenem Schwefel ausgeschwenkte Form erhalten. Der verdampfende Schwefel soll durch das erstarrende Blei in zahllosen porösen Gängen entweichen. Das entstandene Schwefelblei soll durch verdünnte Salzsäure (sic.!) zersetzt werden.

Nach dem Am. Pat. Nr. 665827, 1900, wird geschmolzenes Blei durch Pressluft aus einer Düse als eine Art Regen gegen eine Bleiplatte gespritzt. Die kleinen Metallkügelchen schmelzen auf der Platte mit den Oxydtheilchen zu einem porösen Ueberzuge zusammen.

Von weiteren Patenten, welche sich auf den Bleiakkumulator beziehen, sei zunächst das D. R. P. Nr. 118088, 1899, von A. Müller erwähnt, nach welchen die negativen Plattenkörper und der dieselben umfassende Rahmen gesondert fabrizirt und die Plattenkörper nachher mittels Presse in den Rahmen hineingepresst werden.

Nach dem Am. Pat. Nr. 668295, 1900, von M. H. Muhle werden die Platten einer Gruppe, wie in Fig. 123, zusammenhängend durch

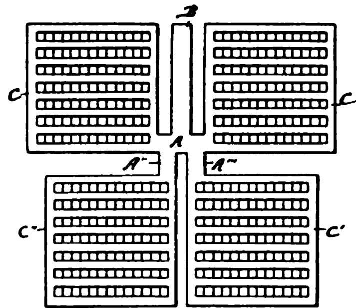


Fig. 123.

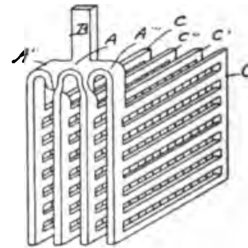


Fig. 124.

Giessen, Stanzen und dergl. hergestellt und schliesslich, ohne dass Löthung nothwendig wäre, zu der Gruppe (Fig. 124) gebogen.

Die Idee, Elektricität — wenigstens die positive — auf weite Entfernungen zu übertragen, haben sich Rothmund v. Burgwall und Ofenschüssl (D. R. P. Nr. 93427) sowie ähnlich The Preiss El. Storage Synd. Lim. (D. R. P. Nr. 112889, 1899) schützen lassen. Geladene Bleisuperoxydplatten, welche bekanntlich ihre Elektricität nicht leicht an der Luft verlieren, werden, mit einem geeigneten Elektrolyten getränkt, versandt, um am Bestimmungsort gegen Zinkelektroden entladen zu werden.

Phosphorsäure statt der Schwefelsäure will Pascal **Marino** (D. R. P. Nr. 116456, 1898, vgl. Seite 281) verwenden. Bei der Entladung sollen einige Tropfen unterphosphoriger Säure zugesetzt werden, — „um die vollständige Reduktion des Superoxydes herbeizuführen“!

Den schweren Bleiakkumulator durch einen leichteren und womöglich noch haltbareren **Nichtbleiakkumulator** zu ersetzen, ist von

Anfang an das Streben zahlreicher Erfinder gewesen. In den letzten, und besonders im letzten Jahre hat sich, wie eingangs bereits erwähnt, die Aufmerksamkeit wieder in hohem Maasse diesem Probleme zugewandt. Insbesondere war der alkalische Sammler Gegenstand des Interesses.

T. v. Michalowski liess sich durch D. R. P. Nr. 112351, 1899, die Kombination Zink, alkalische Zinkatlösung, Nickelsuperoxyd (E. K. = 1,84 Volt) schützen (vgl. Jahrb. 7. 328). Nach dem D. R. P. Nr. 127662, 1900, des Erfinders wird eine Nickellegirung auf Drahtnetze aus Lösungen niedergeschlagen, welche ausser dem Nickelsalze noch Zink- oder Eisensalze enthalten. Aus der so erhaltenen Legirung wird das andere Metall herausgelöst. Das so erhaltene poröse Nickel wird dann superoxydirt. — Ueber diesen und ähnliche Sammler hat St. v. Laszynski (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 821) Mittheilungen gemacht. Danach ist das Superoxyd Ni_2O_3 sowie sein Reduktionsprodukt NiO (soll wohl [$Ni(OH)_2$] heissen) in der Alkalilauge „absolut" unlöslich. Der Temperaturkoefficient ist wahrscheinlich sehr gering. Die Kapacität der nach obigem Verfahren dargestellten Superoxydelektrode beträgt 25 Amp.-St. pro Kilo bei 20 Amp. Entladung, d. h. etwa das Doppelte von der der Bleisuperoxydelektrode, wogegen der Preis des Nickels der sechsfache von dem des Bleies ist. Der Verf. sieht die Hauptschwierigkeit in der Beschaffung einer geeigneten negativen Elektrode, da Zink bei der geringen Löslichkeit des Zinkates eine zu grosse Menge des Elektrolyten erfordere und Eisen, welches Pollak und Edison vorgeschlagen hat, eine nicht genügend konstante Spannung gäbe (Ref. kann dem Verf. in diesem letzteren Punkte nicht zustimmen).

Neuerdings verwendet v. Michalowski im D. R. P. Nr. 128974, 1901, an Stelle des Zinkates Aluminatlösung, in welcher letzteren das Zink der Elektrode unlöslich ist und sich bei der Entladung zu Zinkoxyd oxydirt. Der Elektrolyt bleibt dabei unverändert.

Die im Folgenden beschriebenen Zellen haben das Gemeinsame, dass der Elektrolyt (Kalilauge) am Vorgange der Energielieferung unbetheiligt bleibt (s. S. 285).

Die Akkumulatorenwerke System Pollak verwenden im D. R. P. Nr. 107727, 1898, Eisen als negative und Eisenoxyd als positive Elektrode. Beide Elektrodenmassen werden aus feucht gepressten und danach getrockneten Eisenverbindungen durch elektrolytische Oxydation bezw. Reduktion erhalten.

E. W. Jungner (D. R. P. Nr. 110210, 1899) lässt sich die Kombination Kupfer – Alkali – Silbersuperoxyd (E. K. = 0,7 Volt) schützen. Die Superoxydelektrode wird nach D. R. P. Nr. 113726,

1899, durch Ueberziehen eines Nickeldrahtnetzes mit geschmolzenem Chlorsilber, darauf folgende Reduktion zu Silber und schliessliche Oxydation dargestellt. D. R. P. Nr. 114905, 1899, schützt demselben Erfinder als negative Elektrode Schwammcadmium, welches aus einer Chlorammonium-Cadmiumoxydpaste auf einen Träger aus Kupfer niedergeschlagen wird. Jungner hebt die Unveränderlichkeit des Elektrolyten als Charakteristikum seiner Zellen im Gegensatz zur Bleizelle hervor. Es kann danach in diesen Zellen an Flüssigkeit und an Gewicht gespart werden. Ausgedehnte Versuche wurden mit diesen Zellen vor längerer Zeit angestellt, aber, wie Ref. erfahren, sehr bald als aussichtslos eingestellt.

Nachdem sich Th. A. Edison durch das Engl. Pat. Nr. 20960, 1900, die Zelle Cadmium – Alkali – Kupferoxydul hatte schützen lassen — dieselbe hat nach R. Gahl (Zeitschr. f. Elektrot. **17**. 1901) höchstens 0,38 Volt! — erschien Anfang vorigen Jahres unter beträchtlichem Aufwand von Reklame der Eisen-Alkali-Nickelsuperoxydakkumulator in der Patent- und Zeitschriftenlitteratur, aus der er bis zur Stunde, abgesehen von einem Exemplar, welches unter einem Glasgehäuse in der Ausstellung zu Buffalo zu sehen war, sich noch nicht hervorgewagt hat. Der Edisonakkumulator stellt also eine Kombination der Erfindungen Michalowski's und Pollak's dar. Ein Deutsches Patent ist dementsprechend nicht ertheilt worden. Wir entnehmen den Englischen Patenten Nr. 2490 v. 5. Febr. 1901 und Nr. 10505 v. 21. Mai 1901 das Nachfolgende: Weder getrocknete Eisenoxyde noch deren Hydrate lassen sich kathodisch reduziren. Auch lässt sich durch Wasserstoff aus Eisenverbindungen erhaltenes Eisen nur schwer elektrolytisch oxydiren. Der Erfinder findet nur das Monosulfid, das sich durch öfteres Reduziren und Oxydiren in Kalilauge schliesslich in Schwammeisen überführen lässt, sowie Eisenoxydul, wie es durch Reduktion von Oxyd mit Wasserstoff bei 260° oder durch Erhitzen von massivem Eisen (mit Fe_3O_4 vermischt) erhalten wird, brauchbar. Auch gewöhnliches Nickelsuperoxyd ist elektrolytisch nicht zu reduziren, ebenso wenig ist Nickeloxydul NiO oder fein vertheiltes, aus Nickelverbindungen reduzirtes Metall in alkalischem Elektrolyten zu oxydiren. Einzig brauchbar ist hier nach dem Erfinder das Nickeloxydulhydrat. (Vgl. gegenüber diesen Angaben die der Patente von Pollak und Michalowski).

Edison mischt das Eisenoxydul mit $^1/_4$ seines Gewichtes flockigen Graphit und Wasser und formt die Masse unter einem Druck von 300 kg/qcm in ca. 7×1 cm grosse Blöcke (Fig. 125). In ähnlicher Weise werden aus Nickeloxydulhydrat mit Graphit die Blöcke für die positive Elektrode hergestellt. Diese Blöcke werden

Fig. 126.









Fig. 127. Fig. 128. Fig. 129.

Fig. 131. Fig. 130.



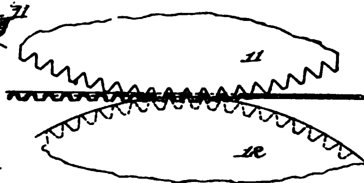
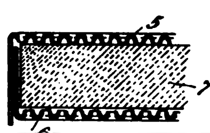
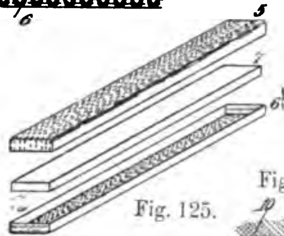


Fig. 138.





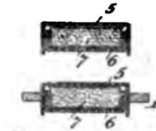
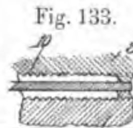


Fig. 136 u. 137.

Fig. 133. Fig. 134.

Fig. 125.



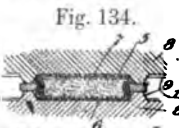
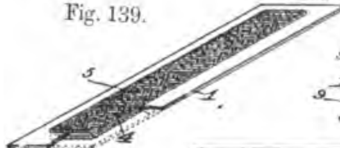


Fig. 139.



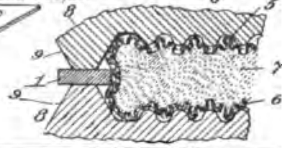


Fig. 135.

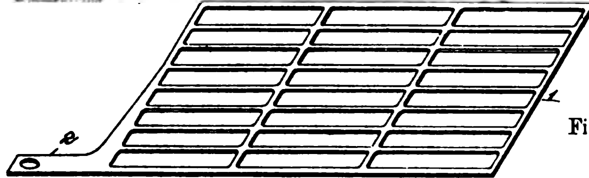


Fig. 132.

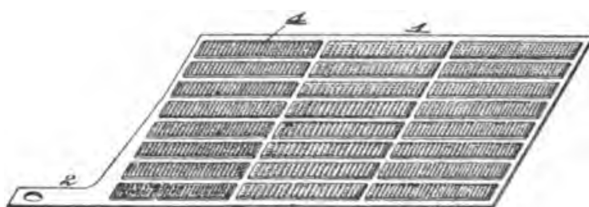


Fig. 140.

in die Taschen (Fig. 126, 127, 128 und 129) aus dünnstem, vernickelten Federstahlblech, welches letztere vermittels der Perforirwalze (Fig. 130 und 131, Schnitt senkrecht zu Fig. 130) perforirt ist, eingebracht und die Taschen dann in die „Fenster“ des 0,625 mm starken, vernickelten Stahlblechgitters (Fig. 132) eingesetzt. Das Ganze wird schliesslich zwischen den Pressbacken (8), (Fig. 133, 134, 135) einer Pressung von 90000 kg unterworfen, wodurch die Taschen fest in das Gitter

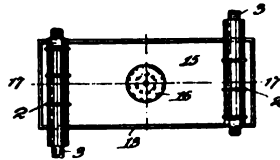


Fig. 142.

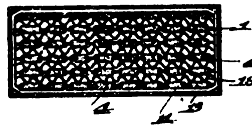


Fig. 141.

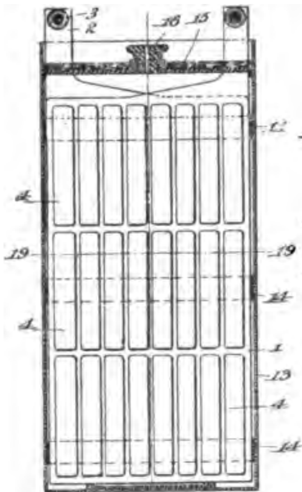


Fig. 143.

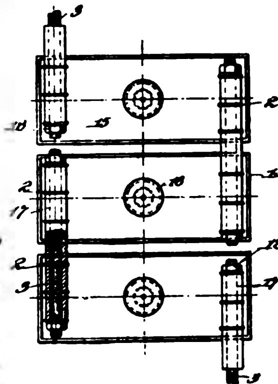


Fig. 144.

eingefügt werden und gleichzeitig ihre Oberfläche eigenthümlich gewellt wird (s. Fig. 135). Diese Wellung ermöglicht eine ausgezeichnete Federwirkung, welche der Ausdehnung und Zusammenziehung der arbeitenden Masse folgen soll. Die positiven und negativen Elektroden (Fig. 140) sind konstruktiv ganz gleich ausgeführt; sie werden (wie Fig. 141 — 144 zeigt), durch Hartgummiisolation von einander getrennt, in nickelplattirte Eisengefässe eingebaut. Der Elektrolyt ist 25 prozentige Kalilauge.

Einem Vortrage von Dr. A. E. Kenelly (Elektr. World a. Engl. 37. 867) seien einige weitere Angaben über die Zelle entnommen. Sie giebt in $3^1/_2$ stündiger Entladung 30,85 W.-St. pro Zellenkilo

(die leichtesten Bleiakkumulatoren übrigens 20—23 W.-St. 3stündig). Fig. 145 u. 146 zeigen zwei Entladekurven, aus denen sich die mittlere Entladespannung zu etwa 1,2 Volt und deren Schwankung zu etwa 30 % ergiebt, welcher letztere Umstand bei praktischer Verwendung

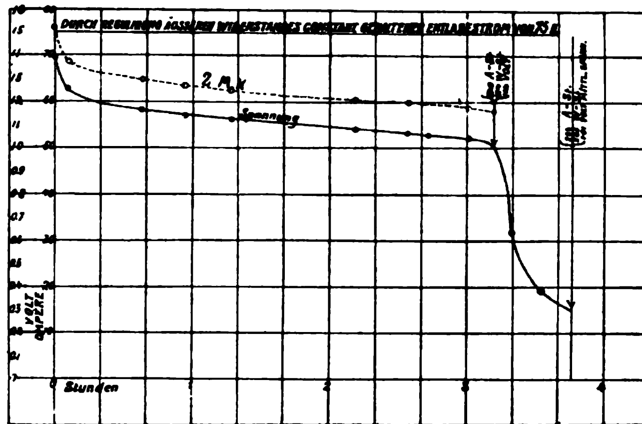


Fig. 145.

recht unangenehm sein dürfte. Der Nutzeffekt dürfte, den Kurven nach zu schätzen, keineswegs über 60 % betragen. — Edison hofft den Preis seiner Zelle bis auf den der Bleizelle ermässigen zu können.

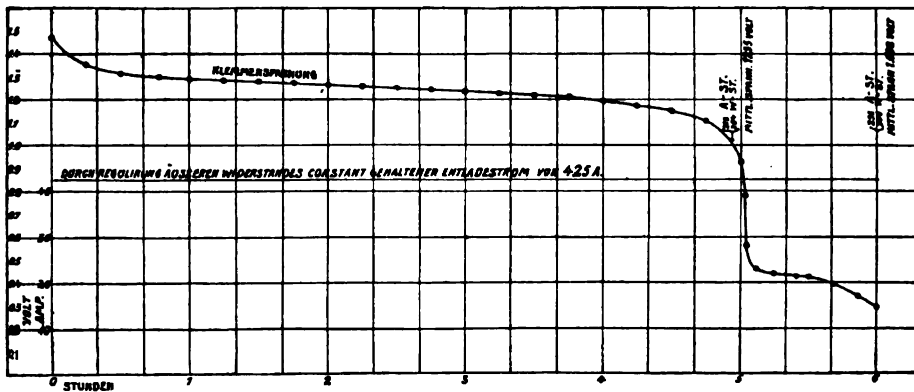


Fig. 146.

Für stationäre Anlagen erscheint der Edison-Akkumulator infolge seines schlechten Nutzeffektes von vornherein so gut wie unbrauchbar. Für Fahrzeugbetrieb würde ihm sein geringeres Gewicht dann grössere Verbreitung sichern, wenn bei annehmbarem Preise

seine Haltbarkeit der des Bleiakkumulators mindestens gleichkäme. Die Frage der Haltbarkeit erscheint somit als die wirthschaftliche Lebensfrage des Akkumulators. Es ist unter diesen Verhältnissen merkwürdig, dass von des Erfinders Seite diesbezüglich nur ganz werthlose Belege angeführt werden, welche auch nicht den geringsten Anhalt zur Beurtheilung der Haltbarkeit der Zelle geben. A priori lässt sich wohl kaum ein Grund angeben, warum diese Zelle besser halten sollte als die Bleizelle, über deren relative gute Haltbarkeit man sich nach des Ref. Meinung füglich mehr wundern sollte als über ihr schliessliches Unbrauchbarwerden. Das Seite 316 für den Bleiakkumulator in Betracht gezogene, zerstörende Moment muss auch in der Edisonzelle wie in jeder Zelle mit feinpulvriger, wirksamer Elektrodensubstanz in irgend einem Maasse wirken. Ferner ist vorauszusehen, dass an der positiven Elektrode von den Lochrändern der Massetaschen, an denen der Stahl bloss liegt, eine Lokalaktion ausgehen wird, welche die Taschen angreift.

Man wird der neuen Erfindung also zunächst skeptisch gegenüberstehen müssen, und dieses um so mehr, als Edison seitdem noch eine Reihe von Akkumulatoren „erfunden" hat.

Im Am. Pat. Nr. 684204, 1901, lebt nämlich der alte Wadell-Entz'sche Zink-Natriumzinkat-Kupferoxydul-Sammler wieder auf. Als negative Elektrode dient perforirtes Magnesiumblech, das die unerwartete Eigenschaft haben soll auch bei hoher Stromdichte einen dicken, dichten und cohärenten Zinküberzug zu ermöglichen. Das Kupfer wird in höchster Vertheilung angewandt, wodurch der Uebelstand der Wadell-Entz'schen Zelle, dass etwas Kupfer in Lösung geht, vermieden werden soll.

Edisons Am. Pat. Nr. 684205 und 692507, 1901, beschreiben die Kombinationen Zink alkalisches Zinkat – resp. Cadmium Alkali – Nickelsuperoxyd.

Durch das Engl. Pat. Nr. 21566 vom 28. Nov. 1901 hat sich ferner Auer von Welsbach die reversible Kette: Zinkamalgam Zinksulfat — Cero-Cerisulfat | Kohle schützen lassen. Elektrolyt ist eine schwach saure Lösung des Doppelsalzes Cero-Zinksulfat, welches im Gegensatze zu reinem Cerosulfat durch Wasser nicht zu unlöslichen basischen Salzen hydrolysirt wird. Aus dem Cerosulfat entsteht anodisch Cerisulfat (in welchem, wie im Ceroxyd CeO_2, vierwerthiges Ce anzunehmen sein dürfte). Das Cerisalz ertheilt der Kohleneelektrode ein noch höheres Oxydationspotential als die im Bunsenelement verwendete konzentrirte Salpeteräure. Dennoch zeigt

die Lösung für sich allein keine erkennbare Oxydationswirkung reduzirenden Mitteln gegenüber und auch amalgamirtes Zink wird nur sehr langsam zur Lösung gebracht! In der Zelle dagegen unter Vermittlung der Kohlenelektrode erweist sich die Lösung als äussert wirksames Depolarisationsmittel. Die Anordnung der in Celluloid eingebauten Zelle zeigt Fig. 147 und 148. Die negative Elektrode bildet das dünne, mit Quecksilber überschichtete, durchlochte Zinkblech *h*, dem der Strom durch den isolirten Eisenstreifen *l* zugeführt wird. Die positive Elektrode besteht aus einem Gewebe oder aus Blättern von elastischer Graphitkohle *e* (oder eventuell von passivem Eisen), welche auf den Querleisten *d* des oben und unten offenen Celluloidrahmens *c* aufgehäuft sind und von oben durch die stromführende Platte *f* aus Graphitkohle mit leichter Pressung zusammengedrückt werden. An den unteren Rand des Rahmens ist das gewölbte Diaphragma *g* aus Pergament oder porösem Thon angefügt. Dasselbe soll die negative Platte vor etwa abfallenden Kohletheilchen schützen, die aufsteigenden Wasserstoffblasen seitwärts, nach oben, wegleiten und das Herabsinken der spezifisch schweren, dunkel gelbrothen Oxydationsprodukte, welche sich bei der Ladung bilden, verhindern. Die E. K. dieser Zelle ist nach des Erfinders Angabe höher als die des Bleiakkumulators, aber ihre Depolarisationsgeschwindigkeit ist geringer, da der Elektrolyt sich an der positiven Elektrode rasch erschöpft. Dieser Fehler wird dadurch behoben, dass der Elektrolyt während der Bethätigung fortwährender Bewegung ausgesetzt wird. Bei Verwendung der Zelle zum Fahrzeugbetrieb genügen die Erschütterungen des Gefährtes. Für stationäre Anlagen werden mechanische Vorrichtungen vorgesehen, um Cirkulation des Elektrolyten zu erzielen. Die Kohlenelektrode ermöglicht bei ihrer grossen Oberfläche eine so vortreffliche Depolarisation, dass

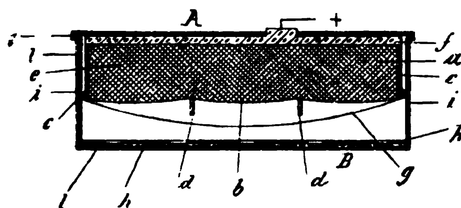


Fig. 147.

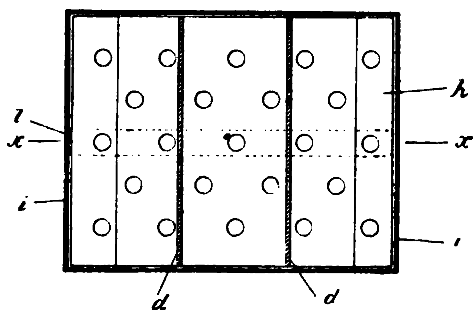


Fig. 148.

sich auch bei rapider Ladung kaum eine Gasblase entwickelt, während die Amalgamelektrode dabei etwas zum Gasen kommt. Erst am Ende der Ladung entwickelt sich Sauerstoff. Der Erfinder sieht auch die Verwendung von Eisen- oder Mangansalzen statt der Cerverbindungen oder in Mischung mit denselben vor. Statt Zink kann auch Cadmium oder Blei verwandt werden.

Die Zelle von Auer scheint gute Haltbarkeit zu versprechen. Da die den chemischen Veränderungen unterworfenen Bestandtheile sich in Lösung (Wasser-, bezw. Quecksilberlösung) befinden, so sollte eine mechanische Zerstörung der arbeitenden Theile nahezu ausgeschlossen erscheinen. Indessen ist Abnützung des mechanisch (und vielleicht auch chemisch durch die sehr hohen Potentiale bei der Ladung) stark beanspruchten Kohlengespinstes zu erwarten, und der Erfinder sieht ja auch (siehe oben) Abfall der Kohlefasern voraus. Aber dieser Theil der Zelle scheint ohne grosse Kosten erneuerbar zu sein. Schlimmer wäre eine mögliche Verunreinigung des Elektrolyten durch die Substanz der Kohle. — Nimmt man an, dass der Strom wesentlich durch den Vorgang $Ce^{....} \mid Ce^{...}$ geliefert wird, so würde 1 g festes $Ce_2(SO_4)_3$ mit etwa 0,1 Amp.-St. verknüpft sein, nimmt man ferner schätzungsweise dazu 0,3 g $ZnSO_4$ und 33prozentige Wasserlösung an, so ergiebt sich die Rechnung, dass das Kilogramm Lösung 25 Amp.-St. im günstigsten Falle liefern könnte. Mit Berücksichtigung der sicher sehr unvollständigen Ausnützung der Lösung, sowie des Gewichtes der Elektroden und des Gefässes, würde sich danach die Leistung der Zelle durchaus nicht günstiger als die des Bleiakkumulators stellen. Die Patentschrift giebt die Kapacität zu einem Vielfachen von der der Bleizelle an. Es wird demnach vielleicht zu berücksichtigen sein, dass, wie die Patentschrift gleichfalls vermerkt, sich auch noch niedrigere Oxydationsstufen bei der Entladung und höhere bei der Ladung bilden (bei welchen Potentialen?). Nach Job (Ann. d. Chim. et Phys. 1900, S. 203) könnten auch die unbeständigen Verbindungen CeO_3 und CeO_4 eine gewisse Rolle spielen.

Der Nutzeffekt der Zelle dürfte niedrig zu schätzen sein. Das Diaphragma sowie die hohe Schicht des nicht sehr gut leitenden Elektrolyten werden bei der durch die Einrichtung der Zelle bedingten, relativ grossen Stromdichte beträchtlichen Ohm'schen Verlust verursachen. Auch erscheint die Stromvertheilung in dem Kohlengewebe nicht ausreichend. Endlich ist zu bedenken, dass laut Angabe das Zinkamalgam langsam auf den Eektrolyten einwirkt, weshalb auch der Erfinder seine Zelle wesentlich für die Anwendungen geeignet erklärt, bei denen die Ladung rasch der Entladung folgt.

Diese langsame Selbstentladung würde übrigens natürlich durch das kleinste, auf die Zinkelektrode fallende Kohlenpartikelchen ausserordentlich beschleunigt werden, da ein solches Partikelchen wie ein Kurzschluss der ganzen Zelle wirkt.

Danach dürfte der Bleiakkumulator weder in der Edison'schen noch auch in der Auer'schen Zelle einen ernstlichen Konkurrenten zu fürchten haben.

Das technisch wichtige Problem, **Wechselstrom** in **Gleichstrom** ohne Benutzung der kostspieligen und umständlichen rotirenden Motor-Generatorgruppen umzuwandeln, hat bekanntlich eine interessante, wenn auch vielleicht zur Zeit technisch noch nicht vollkommene Lösung in den Aluminiumzellen von Ch. Pollak und M. Graetz (Jahrb. IV, 211) gefunden. Inzwischen ist es dem ersteren Erfinder gelungen, unter Verwendung von Alkaliphosphat oder Alkalisalzen der Fettsäuren und ähnlicher Säuren (D. R. P. Nr. 107435, 1898) Zellen zu bauen, welche eine Spannung von 200 Volt auszuhalten im Stande sind. Freundlichen persönlichen Mittheilungen, sowie den Veröffentlichungen des Erfinders (Comptes rendus **124**, 1443; **132**, 1405; **133**, 94, l'Éclair. électr. **28**, 117) entnehmen wir, dass die Oberfläche der Aluminiumplatten nirgends mit der Luft in Berührung stehen und dass die Temperatur 40° nicht überschreiten darf, welchen Anforderungen durch die Konstruktion Rechnung getragen wird. Die Platten nutzen sich in 500—800 Stunden ab, wobei die Kosten des Ersatzes sich für eine Gruppe von vier Zellen auf ½ ct. pro Kw.-St. stellen. Der Nutzeffekt berechnet sich zu 75 bis 80% bei 1 Amp./qdm Stromdichte, 110 Volt Spannung und 42 Polwechseln in der Sekunde. Der Apparat ist wesentlich zum Laden von Akkumulatorenbatterien bestimmt.

D. R. P. Nr. 110740, 1899, von C. Liebenow schützt für solche Zellen die Verwendung von Ammoniumbikarbonat als einem Elektrolyten, mit welchem auch Temperaturerhöhung ertragen wird, während Siemens u. Halske (D. R. P. Nr. 127302 und 127525, 1901) saure Lösungen von organischen Ammonsalzen, bezw. mandelsaure Salze der Erden oder Erdalkalien als Elektrolyten vorzieht.

Patente auf Akkumulatoren.

Deutschland.

Ricks Nr. 113207, 116413, 116469, 116470.
Bengongh Nr. 113725.
Jungner Nr. 113726.
Gülcher Nr. 113727, 119067.
Siber Nr. 114026.
Käs Nr. 114484.
Heebner Nr. 114485.

A. u. E A. G. Böse Nr. 115006, 123832.
Swirsky Nr. 115336.
Leitner Nr. 115367.
Tribelhorn Nr. 115953, 125651, 127482.
Marino Nr. 116456, 121340, 122148, 125817.
Myers Nr. 116923, 122880.
Kölner Akkum.-Werke Gottfr. Hagen Nr. 116924.
Topp Nr. 117749.
Stendebach u. Reitz Nr. 117925.
Müller Nr. 118088.
Heim Nr. 118666.
von Berks u. Renger Nr. 118996.
Ribbe Nr. 119215.
Franke Nr. 119266, 120505.
David Nr. 120808.
Perrot Nr. 120926.
Hirschlaff u. Mücke Nr. 121527.
Gould Nr. 121457.
Stoll Nr. 122147.
Goldstein Nr. 122490.
Poetzold N. 122884.
Heilmann Nr. 123512.
Bruno Nr. 124515.
Wiegand Nr. 124516.
d'Arnould Nr. 124517.
Bomel u. Bisson Nr. 124518.
Jeanty Nr. 124786.
Knickerbocker Trust Cie. Nr. 125306, 125373.
Knöschke Nr. 126422.
Garassino Nr. 127203.
Vörg Nr. 127274.
Sächsische Akk.-Werke Nr. 127275.
Relin u. Rosier Nr. 124486.
Ludwigsen Nr. 124785.
Sächsische Akk.-Werke Nr. 124787.
Hanscom u. Hough Nr 126604.
Contades Nr. 126800.
Michalowski Nr. 127662, 128974.
Hofmann Nr. 128033.
Bainville Nr. 128377.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Hanscom u. Hough Nr. 651853.
Coleman Nr. 652385, 658733, 658734.
Heidel Nr. 654113.
Reuterdahl Nr. 653883.
Coleman Nr. 654519.
Tommasi Nr. 654557.
Conrad Nr. 656095.
Middleby Nr. 655883.
Bowker Nr. 657638, 668622.
Jamieson Nr. 657659.
Sperry Nr. 660228.
Weymersch Nr. 660979.
Stauerki Nr. 661085.
Pullen Nr. 662679.
Wetherill Nr. 664198.
Renaud Nr. 664679.
Eneas Nr. 665195.
Creveling Nr. 665827.
Pollak Nr. 666153.
Hewitt Nr. 668517.
Muhle Nr. 668295.
Placet Nr. 668356.
Ribbe Nr. 668690.
Collins Nr. 669064.
Portor Nr. 669486, 669487.
Hobel Nr. 669240.
Jungner Nr. 670024.
Storey Nr. 670648.
Gardiner Nr. 670774.
Entz Nr. 670474, 670475.
Marino Nr. 672563.
Reuterdahl Nr. 673222, 673287.
Chamberlain u. Sutphen Nr. 673678.
Brelout Nr. 673792.
Gardiner Nr. 674501.
Gülcher Nr. 674407.
Buckley Nr. 675586, 675587, 675588.
Menges Nr. 675784.
Hough Nr. 675588.
Miller Nr. 676334.
Apple Nr. 675918.
Abbey u. Altmos Nr. 676534.
Madden Nr. 677244.
Myers Nr. 678133.
Hofmann Nr. 678255.
Edison Nr. 678722, 684204, 684205, 692507.
Perry Nr. 678436.
Still Nr. 678443.
Perry Nr. 678512.

Küetter Nr. 681329.
d'Arnoult Nr. 682899.
Lombard Nr. 684376.
Kauffmann Nr. 684642, 684643.
Lloyd Nr. 684698, 684699, 684697, 684700.
Lehmann Nr. 684831.
Ricks Nr. 685797.
Paget Nr. 686679.
Buckley Nr. 688291.

England.

Goldstein Nr. 17410, 1899.
Beckmann Nr. 22807, 1899.
Hills u. Matthews Nr. 14501, 1899.
Weymersch Nr. 15197, 1899.
Reuterdahl Nr. 11006, 1900.
Schanschieff Nr. 13274, 1899.
Stendebach u. Reitz Nr. 19112, 1899.
Leitner Nr. 21562, 1899.
Davies Nr. 16293, 1899.
Ribbe Nr. 12537, 1900; Nr. 6479, 1900.
Katz Nr. 16569, 1899.
Akk. u. El. A.-G. Böse Nr. 5393, 1900.
Lukas Nr. 18005, 1899.
Schmitt Nr. 8226, 1900.
Heim Nr. 12152, 1900.
Relin u. Rosier Nr. 24297, 1899.
Rooper Nr. 13816, 1900.
Lugard Nr. 22143, 1899.
Mac Rae Nr. 13095, 1900.
Bowker Nr. 15710, 1900.
Rodrian Nr. 216, 1900.
Lukow Nr. 24960, 1899.
v. d. Poppenburg Nr. 16408, 1900.
Gamiel Nr. 5528, 1900.
Bruno Nr. 24451, 1899.
Renaud Nr. 8471, 1900.
Riasse u. Sengeisen Nr. 12702, 1900.
Jackson Nr. 21538, 1900.
Edison Nr. 20960, 1900; 2490, 1901; 10505, 1901; 20072, 1901.
Müller Nr. 22605, 22606, 22607, 1900.
Waillot Nr. 1566, 1900.
Perker Nr. 4818, 1900.
Lake Nr. 484, 1901.
Myers Nr. 19099, 1900.
Allison Nr. 23106, 1900.
Müller Nr. 4680, 1900.
Woodward Nr. 11097, 1900.
Rose, Halifax u. Antrobus Nr. 1966, 1901; Nr. 14924, 1900.
Butler Nr. 8827, 1900.
El. Power Stor. Co. Ltd. Nr. 10511, 1900.
Thompson (Sperry) Nr. 5751, 1900.
David Nr. 6244, 1900.
Pickard u. Evans Nr. 4509, 1901.
Franke Nr. 6671, 1900.
Garassino Nr. 10375, 1900.
De Sales u. Gaeugnon Nr. 19686, 1900.
Pickard u. Evens Nr. 4508, 1901.
Tribelhorn Nr. 11260, 1900; Nr. 13048, 1901; Nr. 16128, 1901; Nr. 20294, 1901.
v. Sedneff Nr. 12531, 1900.
Thompson (Böse) Nr. 4494, 1901.
Wollaston u. Sherrin Nr. 11358, 1900.
James (Heilmann) Nr. 13656, 1900.
Klath, Bunning u. Kunhardt Nr. 8598, 1901.
Bühne Nr. 16534, 1900.
Apple Nr. 10459, 1901.
Gülcher Nr. 14086. 1901.
Boult Nr. 15470, 1900.
Peto Nr. 12954, 1901.
Davies Nr. 16566, 1901.
Küttner Nr. 17190, 1900.
Pescatore u. Tudor Akk. Comp. Ltd. Nr. 21233, 1900.
Nodon Nr. 13300, 1901.
Heilmann Nr. 15909, 1901.
Gibbs Nr. 19072, 1900.
Br. Power Traction u. Lighting Comp. Nr. 23310, 1900.
Lloyd Nr. 15816, 15817, 15819, 1901.
Ayrton u. Fithian Nr. 23543, 1900.
Auer v. Welsbach Nr. 21566, 1900.
Maygret Nr. 22019, 1900.
Niblett Nr. 1981, 1901.
Lacroix Nr. 21866, 1900.
Cobb Nr. 3992, 1901.
d'Arnoult Nr. 23729, 1900.
Chaplet Nr. 4429, 1901.

Anorganische elektrochemische Produkte.

Metalloide und anorganische Verbindungen.

Wasserzersetzung, Wasserstoff, Sauerstoff, elektrolytische Wasserreinigung.

M. U. Schoop stellt in einer Broschüre (Die industrielle Elektrolyse des Wassers [Stuttgart, Enke 1901]) die bekannten Verfahren zusammen und beschreibt die Verwendungsgebiete von Wasserstoff und Sauerstoff. Die Zersetzungsapparate von Renard, Garuti, Schmidt, Schuckert und Schoop sind eingehender, wenn auch für die Bedürfnisse des Praktikers noch zu wenig ausführlich behandelt (s. auch Elektroch. Zeitschr. 7. 224).

Morris berichtet im Elektrochemist (1901, 139) über den gleichen Gegenstand in einer kurzen, nichts Neues enthaltenden Abhandlung, welche wohl zum Theil einem Artikel von Dürer (Elektroch. Zeitschr. 8. 1) entnommen ist. (Siehe ferner auch Chem. Ztg., Repert. 1901, 251 und Elbs, Chem. Ztg. 1901, 1170.)

Nach Swan (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 953) sind die Elektrolyseure mit alkalischem Elektrolyten die am meisten verbreiteten.

Einen instruktiven Bericht über die Schuckert'sche Betriebsweise nebst Angabe der Betriebskosten enthält die Zeitschr. f. Elektroch. 7. 857. Unter Zugrundelegung von 150 Mark pro Kw.-Jahr (Wasserkraft) ergeben sich als Selbstkosten für ein cbm H oder O je 20,4 Pf., sämmtliche Unkosten nebst Amortisation und Verzinsung der Einrichtung (Mk. 18000) inbegriffen. Die Kosten des Komprimirens betragen weitere ca. 20 Pf. pro cbm. Anwendung von Dampfkraft erhöht den Gestehungspreis pro cbm Gas auf 39 Pf. (Siehe auch Lond. Electric. vom 22. Nov. 1901.)

Die französische Fabrik der Société l'Oxhydrique belge ist in Montbard nach dem System Garuti erbaut worden und arbeitet mit 60 PS. In 20 Stunden werden 180 cbm H und 90 cbm O erzeugt.[1] Die Knallgasflamme wird zur Schweisslöthung von Eisen, Kupfer etc. verwandt (L'Ind. électr. chim. 1901, 44 u. 60).

Elektrolytsauerstoff wird beim Bessemerverfahren bereits mehrfach statt Luft verwandt (L'Ind. électr. chim. 1901, 36).

Holland (Am. Pat. Nr. 671946) reinigt Wasser durch Elektrolyse zwischen Aluminiumelektroden und nachfolgende Filtration.

1) Diese Angabe kann nicht richtig sein. Es müsste dann die Wasserzersetzung nur 1,8 Volt erfordern, während, wie bekannt, in der Technik nicht unter 2,5 Volt gearbeitet wird.

Lemb und Ködding (Am. Pat. Nr. 677578) verwenden zum gleichen Zwecke Eisenelektroden, welche, etwa wie bei Corbins Chloratprozess, in einem sogenannten Serienbade angeordnet sind. Nach der Elektrolyse passirt das Wasser eine Art Centrifugalreiniger, in welchem die vorher ausgeschiedenen Unreinlichkeiten an den

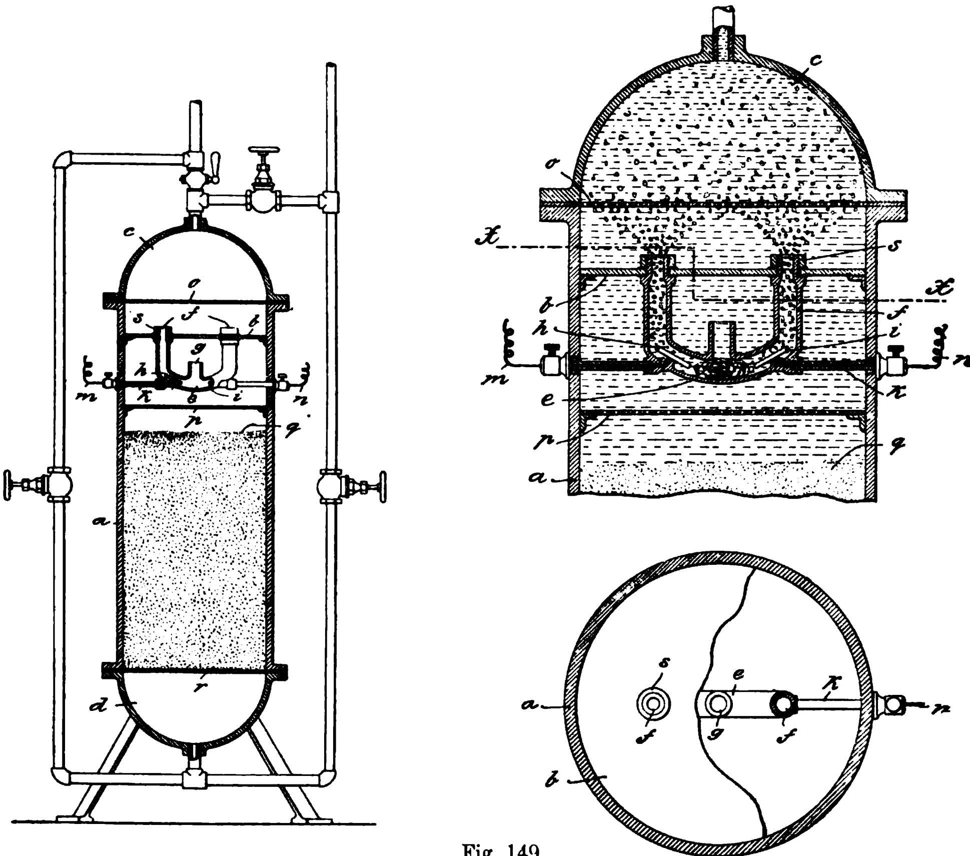


Fig. 149.

Rand des Apparates gedrückt werden, während das reine Wasser in seiner Mitte kontinuirlich abfliesst. (S. auch Electr. World 1901 2. 67.)

Das elektrische Wasserfilter von Teter und Heany (D. R. P. Nr. 122018 und Am. Pat. Nr. 675802) ist gekennzeichnet durch ein dreischenkliges, mit Elektroden *h* versehenes Rohr *s*, welchem das zu reinigende Wasser bei *f* von oben her zuströmt (s. Fig. 149). An dem Punkte des Zusammentreffens der von entgegengesetzten Seiten kommenden Wasserströme wird eine wirbelnde Bewegung erzeugt und gleichzeitig eine gewisse Verzögerung im Austritt durch den Schenkel *g* hervorgerufen. An diesem Punkte

werden alle Theile des Wassers „von dem von einer Elektrode nach der anderen überspringenden Strome getroffen und eine sichere Tödtung aller Bakterien bewirkt", deren Reste sodann durch das Filter zurückgehalten werden. Ein besonderer Vorzug dieses Apparates soll darin bestehen, dass die Passage des Stromes durch das Filtermaterial vermieden ist, wodurch das letztere, wie sich bei anderen elektrischen Filtern erwiesen hat, in Bewegung versetzt und damit zur gründlichen Reinigung des Wassers ungeeignet werden soll.

Ueber die Spannungen, Stromdichten und Betriebskosten geben die drei Patentschriften nichts an. Dass durch genügend grosse Stromdichten höhere und niedere, im Wasser lebende Organismen getödtet werden können, ist bekannt und erklärlich, wenn man sich erinnert, dass die Stromlinien sich in dem, dem Gebrauchswasser gegenüber salzreichen Körperinhalte der Lebewesen konzentriren. Ob die normaler Weise zur Verfügung stehenden Gleichstromspannungen bei mässigen Apparaturdimensionen die Abtödtung aller schädlichen Keime im Wasser mit einem Kostenaufwande zulassen, welcher diese Vorschläge in den Konkurrenzbereich mit dem bereits erprobten Ozonverfahren einrücken lässt, bleibt abzuwarten.

Lavollay schlägt (im D. R. P. Nr. 124986 v. 29. Juni 1900 und Am. Pat. Nr. 666533) sein schon für die Spiritusreinigung patentirtes Verfahren (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 593) nun auch für die Wasserreinigung vor. 20—50 g eines unlöslichen Manganates, insbesondere Calciummanganat, werden, in 100 l Wasser suspendirt und 2 bis 10 Amp./qm, durch 5 bis 10 Minuten hindurchgeleitet. Nach dieser, angeblich sehr energisch oxydirend wirkenden Behandlung wird das so mit Sauerstoff gesättigte Wasser noch durch eine Sandschicht filtrirt und soll dann bakterienfrei sein. — Der Inhalt dieser Erfindung ist in gleicher Weise wie die Angaben der a. a. O. besprochenen L.'schen Patente einzuschätzen.

Ozon.

1. Allgemeines. — Ueber die Bildung von Ozon berichtet Chassy in einer wichtigen Arbeit (Comptes rendus **133**. 789 und Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 55). Lässt man dunkle Entladungen durch Sauerstoff fliessen, so wandelt er sich zuerst schnell, dann immer langsamer in Ozon um, bis zu einem Gleichgewicht, bei dem das Ozon ebenso schnell zersetzt wie gebildet wird. Chassy studirte diese Verhältnisse in einem Berthelot'schen Ozonisator bei konstanter Temperatur (20 Grad) und konstanten Strommengen pro Sekunde. Das erste wichtige Ergebniss war das, dass das Maximum der Ozonmenge im Sauerstoff unabhängig ist von der Stromstärke.

Ein schwacher Strom kann stets dasselbe Resultat hervorbringen wie ein starker, man muss denselben nur lange genug einwirken oder in kontinuirlich arbeitenden Apparaten das Gas langsam genug zirkuliren lassen. Folgende Tabelle, die für verschiedene Stromstärken Gültigkeit hat, entält zunächst die Dauer; als Einheit ist die Zeit gewählt, die nöthig ist, um 1 bis 2 % des Sauerstoffes in Ozon bei der betreffenden Stromstärke umzuwandeln. Die zweite Reihe enthält die nach dieser Zeit erhaltenen Ozonmengen, die dritte zeigt das Fallen der Ausbeute mit der Dauer der Einwirkung:

Dauer	Ozon erhalten	Wachsthum pro Zeiteinheit	Dauer	Ozon erhalten	Wachsthum pro Zeiteinheit
1	5	4,1	10	31,5	1,5
2	9,1	3,6	12	34,5	1,45
3	12,7	3,4	14	37,4	1,1
4	16,1	3,1	20	44	0,625
5	19,2	3,0	36	54	0,44
6	22,2	2,8	60	64,5	0,86
7	25	1,8	90	70,5	0,2
8	27,2	2,1	120	73	0,08.

Man sieht, dass die pro Zeiteinheit entstehende Ozonmenge stark mit der Zeitdauer abnimmt. In einem Koordinatensystem, Dauer-Ozonmenge, eingeordnet, nähert sich die Ozonmenge einem Maximum, und zwar demselben bei den verschiedensten Strommengen.

Es ergiebt sich aus Chassy's Arbeit das dem Techniker lange bekannte Resultat, dass, der besseren Energieausbeute halber, der prozentische Ozongehalt der Luft für die Zwecke der Bleicherei etc. so niedrig als möglich gehalten werden muss.

2. Fabrikation. — In der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 788 hat Askenasy ein zusammenfassendes Referat über die in letzter Zeit bekannt gewordenen Verfahren gegeben. Wir reproduziren die Einleitung, in welcher einige wichtige Gesichtspunkte für die Konstruktion von Ozonapparaten erörtert sind: Eine der grössten Schwierigkeiten entsteht beim Betriebe vieler Ozonapparate dadurch, dass zwischen den Elektroden hie und da regelrechte Lichtbögen von kürzerer oder längerer Dauer auftreten. Sie können durch mangelhafte Konstruktion der Apparate, durch zu hoch gesteigerte Spannung oder durch ungenügende Kühlung veranlasst sein. In dem Augenblicke, in welchem ein Lichtbogen einsetzt, wird bei seinem vergleichsweise stark herabgesetzten Widerstande fast die gesammte Entladungsenergie aller parallel geschalteten Ozonisatoren auf einen sehr beschränkten Raum konzentrirt, das Dielektricum wird durchbrochen und die Elektroden

theilweise zerstört. Daneben tritt als äusserst unangenehme Beigabe selbstverständlich eine ruckweise Abbremsung der Wechselstromgeneratoren ein, die gefährliche Stösse zur Folge hat. Die Konstrukteure schützen sich gegen diese Zufälle durch verschiedene Mittel. Die einen bieten jeder plötzlich auftretenden Ueberspannung einen Ausweg ausserhalb des Apparates in Gestalt einer künstlich den Elektroden des Ozonisators parallel geschalteten Funkenstrecke (Dephlagrator), wie sie ähnlich in der Starkstromtechnik zur Verhütung des Durchschlagens von Hochspannungskabeln in Verwendung stehen (Abraham und Marmier, Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 274). Andere bringen einen zwischen rotirenden Elektroden aufgetretenen Lichtbogen durch intermittirende Vergrösserung der Elektrodendistanz zum Abreissen oder blasen ihn durch heftige Luftbewegung aus. (Siehe Otto, D.R.P. Nr. 120688.) Rasche Luftströmung, die ja auch zur Kühlung der Elektrodenflächen und zur Erhöhung der Ausbeuten unerlässlich erscheint, erschwert von vornherein überhaupt die lokalisirte Funkenbildung. Auch die wohl nicht sehr ökonomische Einschaltung eines geeigneten Widerstandes in den Stromkreis des Ozonisators, welcher die zu gefährlicher Lichtbogenbildung nöthige Strommenge unter keinen Umständen hindurchlässt, ist vorgeschlagen worden (Schneller und Wisse, Jahrb. **2**. 122). Am rationellsten scheint es zu sein, die Entladeflächen der Elektroden möglichst gross, das Dielektricum so dünn und die Spannung so niedrig als möglich zu wählen; je grösser die Elektrodenoberfläche, um so mehr kann ihre Entfernung, unbeschadet der Ausbeute, gesteigert und damit die Gefahr des Durchschlagens vermindert werden; die Grenze wird durch die Kosten der Apparatur gezogen.

Es werden dann näher beschrieben die Apparate von:

Naamlooze Genootschap Industrielle Maatschappy, „Ozon", D.R.P. Nr. 120111, v. 23. Oktob. 1897. (Man vergleiche mit den zahlenmässigen Angaben dieses Patentes die von Ladenburg: „Ueber Ozonbildung", Ber. d. D. chem. Ges. **34**. 3849.)

Andreoli, Engl. Pat. Nr. 1356 v. 1900.

Yarnold, D.R.P. Nr. 117563 v. 16. Juli 1899.

Otto, D.R.P. Nr. 120688 v. 12. Dez. 1899.

Elworthy, D.R.P. Nr. 120173 v. 8. Juni 1900.

Lamprey, Am. Pat. Nr. 648764.

Strong, Engl. Pat. Nr. 15497.

Auch über die Vorschläge zur Erzeugung von Ozon mittels Hochfrequenzströmen ist im gleichen Referate kurz berichtet.

Inzwischen sind noch folgende Neuerungen patentirt worden.

Siemens und Halske haben einen Apparat zur Verhütung des Niederschlagens von Feuchtigkeit in Ozonapparaten konstruirt (D. R. P. Nr. 123514 v. 28. Aug. 1900). Wassertropfen können leicht auftreten, da man den Apparaten die Luft abgekühlt zuzuführen pflegt. Um das zu verhindern, wird eine Alarmvorrichtung angebracht, welche in Funktion tritt, sobald in der Luft eine derartige Menge von Feuchtigkeit vorhanden ist, dass in den Ozonapparaten ein Niederschlag eintreten würde. Vor Eintritt in letztere strömt nämlich die

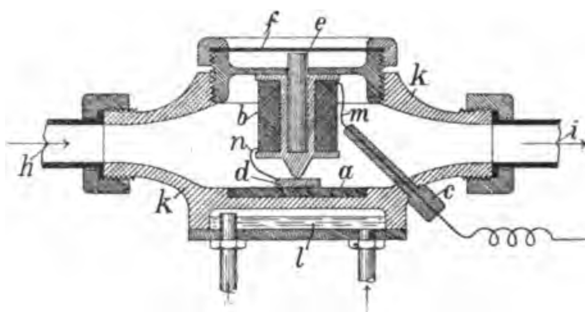


Fig. 150.

Luft durch ein leitendes Gehäuse *k* (Fig. 150), welches mit einem Pole eines Transformators in leitender Verbindung ist und eine nicht leitende Platte *a* besitzt, auf welcher eine leitende Platte *d* angebracht ist. Diese ist mit einem Ende einer Magnetwickelung *b* verbunden, deren anderes Ende an den anderen Pol des Transformators angeschlossen ist. *d* und *a* werden durch eine Wasserkühlung auf eine etwas unter die in dem Ozonapparate herrschende Temperatur gebracht. Bei einem zu hohen Feuchtigkeitsgehalte der Luft wird nun Feuchtigkeit auf *a* niedergeschlagen, der Stromkreis geschlossen, der Elektromagnet *e* erregt und die Telephonmembran *f* in laut tönende Schwingungen versetzt.

Ortt hat schon früher einen Apparat zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen angegeben (D. R. P. Nr. 99684 v. 2. Oktob. 1897; genaue Beschreibung in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1082 und Zusatzpatent Nr. 104747, s. ebenda 1899, S. 805). Der eine Pol des Entladers besteht aus mähmaschinenmesserartigen Metallbändern, welche mit ihren Spitzen dem zweiten, aus einer glatten Metallplatte gebildeten Pole gegenüberstehen. Eine neue Bauart ist Ortt jetzt im D. R. P. Nr. 125695 v. 19. März 1901 patentirt worden. In einem gewöhnlichen Gasrohre *1* (s. Fig. 151) ist der eine Entladungs-

pol aus einem glatten Metallstabe *2*, der andere aus einem mit nadelartigen Fortsätzen versehenen Metallstabe *5* gebildet. Beide werden durch geeignete isolirende Träger *3* in passender Entfernung von

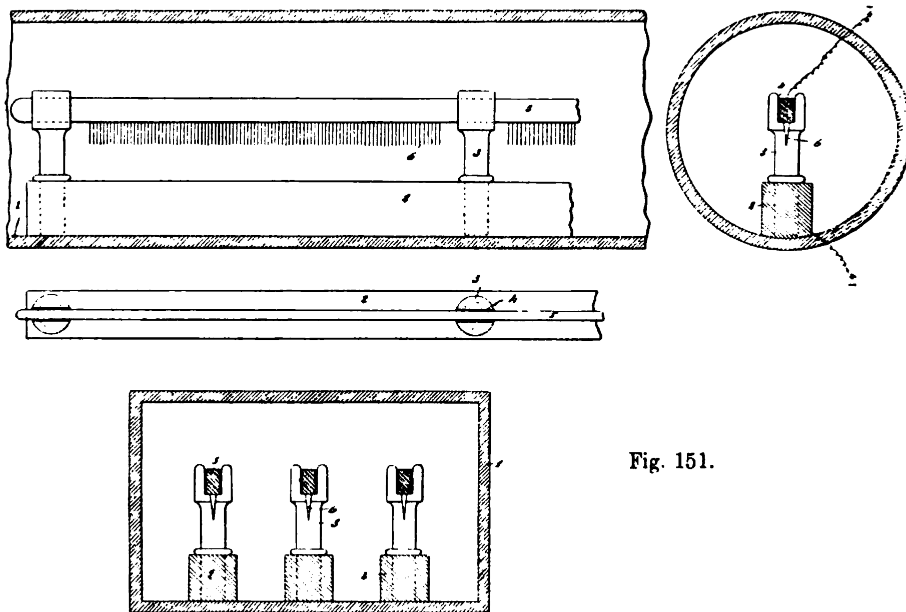


Fig. 151.

einander gehalten. Die ganze Anordnung liegt wagerecht. Selbstverständlich wird ein grösserer Apparat aus mehreren solchen, eventuell parallel geschalteten Elementen gebildet.

3. Verwendung. — Die industrielle Anwendung des Ozons macht erfreuliche Fortschritte. Haber (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Heft 8 und 9) beschreibt die durch die Société industrielle de l'Ozone auf der Pariser Ausstellung in grossem Maassstabe zur Vorführung gebrachten Apparate von Abraham und Marmier. (S. auch Jahrb. 7. 353.) Die wirthschaftlichen Daten für das Verfahren scheinen noch nicht ganz festzustehen. Für die Sterilisation von 25 cbm Wasser ist ca. eine Kilowattstunde erforderlich, der Prozess ist also in ökonomischer Hinsicht sehr wohl durchführbar. Auch praktisch hat er sich durch Untersuchungen des „Institut Pasteur in Lille" als brauchbar erwiesen. Sie haben ergeben, dass Luft mit einem Ozongehalt von 5—6 mg pro cbm, wie sie die Apparate liefern, das vorzüglichste und sicherste Mittel zur Trinkwassersterilisation ist und dass seine Anwendung von keinerlei schädlichen Nebenwirkungen begleitet ist (vgl. auch Krall, Elektroch. Zeitschr. 1901, 99).

Die Ausbildung der Trinkwasserreinigung durch Ozon ist übrigens im wesentlichen der Firma Siemens & Halske in Berlin zu verdanken (s. Haber a. a. O.). Nachdem eine Versuchsanlage in Martinikenfelde zufriedenstellende Resultate ergeben hat, führt die Firma neuerdings im Auftrage der Stadt Wiesbaden eine grosse Anlage aus. Eine umfassende Beschreibung des Systems ist in einer Broschüre von Erlwein zu finden (Leipzig, Leineweber 1901), ein Auszug aus derselben in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1006. Die Ozonisirungskosten eines Kubikmeter Wassers betragen hiernach 1,726 Pfg., die Kilowattstunde zu 5 Pfg. gerechnet, alle Unkosten, Amortisation und Verzinsung inbegriffen. — Auch für die Wasserenteisenung in Fällen, in welchen die üblichen Methoden der Lüftung und Rieselung infolge der Gegenwart huminsauren Eisens versagen, hat sich die gleiche Methode bewährt. Durch die vereinte Wirkung von Ozon und Eisen auf verunreinigtes Wasser hat dieselbe Firma ebenfalls gute Resultate erzielt (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 791, Engl. Pat. Nr. 16066 von 1899).

(Bloxam) Dillan Engl. Pat. Nr. 9183 von 1901 (vgl. D. R. P. Nr. 124238) bemerkt, einerseits sei mit ozonisirter Luft nur dann eine ergiebige Reinigung von Wasser zu erzielen, wenn der Ozongehalt ein gewisses Maass nicht unterschreitet, andererseits sei die vom Sterilisatorthurm abströmende Luft bei solchen Konzentrationen nicht ganz desozonisirt. Um Verluste zu vermeiden, saugt sie Dillan von neuem an, mischt ihr ein der verbrauchten Sauerstoffmenge entsprechendes Quantum frischer Luft bei, treibt sie von neuem durch den Ozonisator, Sterilisator etc. Selbstverständlich muss dabei, um der Frischluft Platz zu machen, kontinuirlich ein gewisses Quantum Altluft entweichen können.

Der Ozonsterilisirapparat für Wasser der Société industrielle de l'Ozone in Paris (D. R. P. Nr. 127836 vom 2. März 1900) ist dadurch gekennzeichnet, dass das unter Druck durch feine Löcher in den Reinigungsthurm einströmende Wasser infolge seiner Saugwirkung sich selbstthätig die zur Sterilisirung nothwendige Menge Ozon zuführt.

Ein sehr wichtiges Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Ozon ist der Firma Fr. Bayer & Cie. (D. R. P. Nr. 118232 vom 27. Febr. 1900) patentirt. Aus der Lösung der gewöhnlichen Manganatschmelze kann damit quantitativ alles Manganat in Permanganat übergeführt werden. Ueber die Einzelheiten s. Zeitschr. f. Elektrochemie 7. 792.

Weyl (Chem. Ztg. 1901, 292) hat die Wirkung von Ozon auf Rhodankalium, Thiophen, Phenylsenföl, Diphenylthioharnstoff, Thioharnstoff, Schwefel und Eiweiss untersucht.

Surcouf (Franz. Pat. Nr. 310600. L'Ind. Electrochim. **5**. 1892) will aus schwefliger Säure und Ozon Schwefelsäure, aus Ammoniak und Ozon Salpetersäure in mit Wasserdampf geheitzten Reaktionsräumen im Grossen darstellen. Vor der Mischung mit Ozon soll die schweflige Säure über eine Platinkontaktsubstanz geleitet werden. (?) — Dasselbe Verfahren ist von Bell im Jahre 1852 im Engl. Pat. Nr. 14185 publizirt worden.

In nicht unbeträchtlichem Maassstabe wird Ozon neuerdings zur Oxydation organischer Substanzen benutzt (Haber l. c.; Swan, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**. 950), so zur Ueberführung von Isoeugenol in Vanillin in der Fabrik der Société des Parfums, welche für diesen Zweck 300 Pferdekräfte in Betrieb hat. Auch Heliotropin wird mit Hülfe von Ozon dargestellt; jährlich sollen auf diese Weise mit Apparaten von Otto oder Verley von beiden Produkten etwa 10000 kg erzeugt werden.

Ueber die Einwirkung von Ozon auf Petroleum s. Otto (Engl. Pat. Nr. 4676 von 1900. Zeitschr. f. Elektrochem. **7**. 792). Ebenda Ramage (Am. Pat. Nr. 672743), Behandlung von Oelen mit Ozon. Ueber seine Verwendung zur Stärkefabrikation und Zuckerfabrikation s. Jahresber. d. Zuckerfabrikation **39**. 165.

Stickstoff.

Die Möglichkeit, Stickstoff und Sauerstoff im elektrischen Funken zu vereinigen, ist für die zukünftige Entwicklung der technisch verwerthbaren Methoden elektrochemischer Gasreaktionen von der allergrössten Bedeutung. Es ist sehr auffallend und auf keine Weise zu erklären, weshalb dieser Angelegenheit bisher eine nur geringe Beachtung geschenkt wurde. Die Beobachtungen von Crookes (Chem. News **65**. 301), Siemens & Halske (Jahrb. **2**. 211), Losanitsch (Jahrb. **4**. 385), Lord Rayleigh (Jahrb. **4**. 111), Lepel (ebenda 412), Salvadori (Gaz. chim. ital. **30**. II 389) und insbesondere von Lepel, Pogg. Ann. (2) **46**. 319, zeigen unter Berücksichtigung des Umstandes, dass elektrolytisch erzeugter Sauerstoff billig genug gewonnen werden kann, um Luft mit ihm bis zu einem der Formel N_2O_3 entsprechenden Verhältnisse zu mischen, dass diese Reaktion auch in ökonomischer Hinsicht sehr wohl ausführbar ist. In der That mehren sich auch die Bemühungen zur Erzeugung von salpetriger und Salpetersäure in der Funkenstrecke. Crookes (s. Swan, Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 950) berichtete 1897, dass mit 20000 PSst., die am Niagara rund 100 Mk. kosten, Salpetersäure in einer zur Bildung von 1 t Natriumnitrat hinreichenden Menge gewonnen werden kann.

Mac Dougal und Howles erhielten noch weit bessere Resultate: Während Lord Rayleigh mit 12 PSst. nur 440 g Säure erhielt, ergaben sich mit dem gleichen Kraftaufwand bei einer Mischung O : N = 2 : 1 590 g, mit 20000 PSst. würde man also rund 10 t Säure erhalten können. Die Hoffnungen, welche Swan an diese Ergebnisse knüpft, erscheinen in jeder Hinsicht gerechtfertigt. Hier liegt denn auch zum ersten Male die uneingeschränkte Berechtigung zu der Behauptung vor, dass „die ungeheure Quelle mechanischer Energie, wie die Wasserfälle der ganzen Welt, die zur Zeit noch nutzlos verrinnen", sich auch an den entlegensten Stellen zukünftig wird verwerthen lassen. Es ist aber ein grober Irrthum, wenn v. Kowalski (Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 884) glaubt, dass es angängig sei, Salpetersäure auf diesem Wege ökonomisch mit Hülfe des Stromes eines städtischen Elektricitätswerkes in diskontinuirlichem Betriebe zu der Zeit zu erzeugen, in welcher die Energie für Beleuchtungszwecke gerade nicht benöthigt wird. Das ist nicht der Weg, auf welchem der erfahrene Praktiker das Vertrauen des chemischen Publikums in die Brauchbarkeit seiner Vorschläge sich erobert.

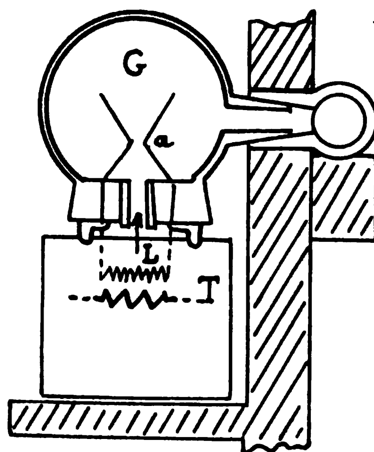


Fig. 152.

Ueber die von demselben erwähnte, in Freiburg in der Schweiz in Einrichtung begriffene Salpetersäurefabrik (durch Funkenvereinigung aus Luft und Wasserdampf) ist bisher nichts Weiteres in die Oeffentlichkeit gedrungen.

Sehr beachtenswerth ist ein Verfahren zur Erzeugung von Stickstoffverbindungen aus atmosphärischem Stickstoff der Atmospháric Products Comp. in Jersey City, N. Y. U. S. (Johnson, Engl. Pat. Nr. 8230 von 1901, s. Fig. 152 und 153). Der Erfinder hat festgestellt, 1. dass die Ausbeute von dem Verhältniss: Funkenenergie zu Luftvolumen stark beeinflusst wird. Seine Apparatur soll dazu dienen, mit dem einmal als günstigstes erkannten Verhältniss dauernd zu arbeiten. 2. dass die Art, wie diese Funken sich bilden, ebenfalls von grossem Einfluss auf die Ausbeute ist. Weder die stille, noch auch die gewöhnliche disruptive Funkenentladung ist zur Nitrifikation geeignet, sondern nur ein Licht-

bogen, dessen Wirksamkeit freilich wesentlich von seiner Beschaffenheit abhängt. Am ausbeutereichsten ist ein möglichst kleiner, d. h. möglichst dünner Lichtbogen und zwar dann, wenn er eben zu verlöschen droht. Der hohe Wirkungsgrad eines solchen ist wahrscheinlich seiner vergleichsweise grossen

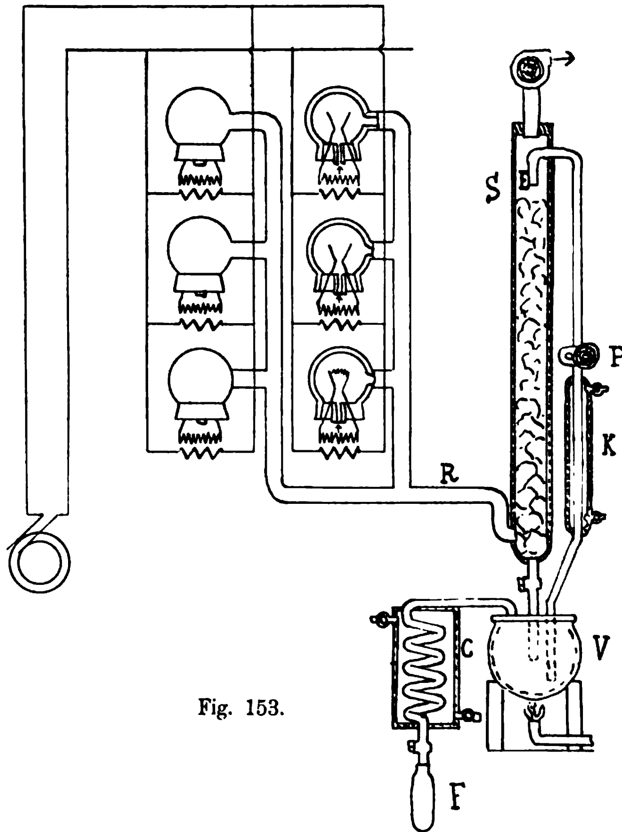


Fig. 153.

von Luft bestrichenen Oberfläche, bezogen auf die durch ihn entladene Energiemenge, zu verdanken, welcher Umstand den Quotienten synthetischer Effekt: Dissociationseffekt vergrössert. In einem Lichtbogen dieser Art darf die Stromstärke 0,001 bis 0,01 Amp. nicht überschreiten. Da man praktisch nur eine Wechselstrommaschine an der Stromerzeugungsstelle arbeiten lassen kann, ist man deshalb gezwungen, den Strom jedem einzelnen Lichtbogen von einem besonderen Transformator aus zuzuführen, dessen Dimensionen so gewählt sind, dass — eine konstante Primärspannung vorausgesetzt — die Stromstärke des Lichtbogens niemals ein im Voraus bestimmbares Maass überschreiten kann. Ausserdem

ist der Apparat so eingerichtet, dass jeder Lichtbogen kurze Zeit nach seinem Auftreten selbstthätig verlöscht und dann selbstthätig wieder einsetzt. — Fig. 152 zeigt schematisch die Einrichtung einer Einheit der Apparates. Bei *L* tritt in der Pfeilrichtung Luft in ein Gefäss *G* mit Wandungen aus feuerbeständigem Material. In demselben wird zwischen den Enden der Sekundärwicklung eines Transformators *T* an einer mit dem bekannten Siemens'schen Hörnerblitzableiter identischen Vorrichtung eine Funkenstrecke erzeugt. Jeder, der im Laboratorium mit diesem verblüffend einfachen Apparate gearbeitet hat, weiss: wenn man einmal die beiden Drähte bei *a* einander so sehr genähert hat, dass der Funken einsetzen kann, so wird er sofort nach oben getrieben, verbreitert sich dabei und verlöscht schliesslich, wenn seine Fusspunkte sich weit genug von einander entfernt haben; dann setzt er bei *a* sofort wieder ein u. s. f. Fig. 153 zeigt schematisch die Parallelschaltung mehrerer solcher Apparate mit der Absorptionsvorrichtung für die nitrosen Gase. Diese gelangen durch das Sammelrohr *R* in den Schwefelsäurethurm *S*, welchem durch die Pumpe *P* die in *K* gekühlte Säure kontinuirlich bei *E* zugeführt wird. Aus der Vorlage *V* können die Stickstoffoxyde durch Erwärmen der Säure abdestillirt, eventuell in *C* kondensirt und in *F* aufgefangen werden.

Die Aufstellung der vielen kleinen hier erforderlichen Transformatoren ist etwas unbequem und kostspielig. Der Erfinder giebt deshalb noch eine zweite Anordnung an, welche aber nur in rein elektrischer Beziehung Neues bietet, uns auch, so hübsch sie erdacht ist, weniger als die erste zur Aufrechterhaltung eines störungsfreien Betriebes geeignet erscheint. Wir verzichten deshalb auf ihre Wiedergabe. — Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft muss so regulirt werden, dass sie sich nicht mit mehr als 3% nitrosen Gasen anreichert. Die Ausbeuten werden dabei die günstigsten.[1] — Wilbert (Chem. Ztg. Repert. 1901, 142) schlägt als Kraftquelle für den gleichen Zweck Gichtgasmotoren vor.

Aus den eingangs erwähnten Gründen werden den Elektrochemiker auch die rein chemischen Untersuchungen von Salvadori (Chem. Ztg. Repert. 1901, 9) über die Verbrennung von Stickstoff in der Wasserstoffflamme interessiren. — Stickstofffixirung durch Carbide s. bei Baryumcarbid.

Wassergas, Kohlenoxyd, Kohlensäure.

O. Schmidt (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 807) hat die eigenthümliche Idee publizirt, den Verbrennungswerth der bei der Darstellung

1) Dieses Patent ist wohl eines der allerwichtigsten auf dem Gebiete der technischen Elektrochemie.

von Wassergas zur Deckung der Wärmeverluste konsumirten 8,8 kg Koks (pro 42 cbm Wassergas) durch elektrische Heizung zu ersetzen; sie entsprechen 42,5 Kw.-St. Der Wassergasbetrieb soll dadurch kontinuirlich (was er aber doch schon ist), die Apparate einfacher, die Bedienung leichter werden. Um das Problem zu verwirklichen müsste das Kw.-Jahr zu 52 Frcs. geliefert werden können. Als Apparate sollen sich zu dem Zwecke etwa die Carbidöfen eignen. Die Elektricitätswerke könnten je nach ihrer verfügbaren Wassermenge stets voll beschäftigt sein und sollen eventuell die vorhandenen Gaswerke unterstützen, da die Möglichkeit besteht, das durch elektrische Heizung produzirte Wassergas dem gewöhnlichen Leuchtgase beizumengen. Es wäre sogar zu überlegen, ob nicht die Beimengung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff zum Gase der Gaswerke ökonomische Vortheile mit sich bringen würde. Schon bestehende Elektricitätswerke wären in der Lage, den in der Nacht oder zu gewissen Tagesstunden noch verfügbaren Strom in Form von Gas abzugeben und ihre Rechnung dabei zu finden. — Die Hoffnungen Schmidt's sind in mehrfacher Hinsicht zu optimistisch. Es geht nicht an, wie er vorschlägt, Wassergas unter Druck in langen Rohrleitungen zum Konsumenten zu befördern; schon bei dem viel weniger giftigen Leuchtgase darf, der Gasverluste im Rohrnetze halber, ein Druck von 40—50 cm Wassersäule kaum überschritten werden. Ausserdem sind ceteris paribus Rohrleitungen meist theurer als elektrische Leitungen, sowohl in der Anschaffung als in der Unterhaltung. Dagegen ist es wohl denkbar, dass sich die Rentabilität manches Elektricitätswerkes durch eine Wasserzersetzungsanlage aufbessern lässt — vorausgesetzt, dass sich die nöthigen Abnehmer für Wasserstoff und Sauerstoff finden.

Purdy (Amer. Pat. Nr. 666266) lässt hoch erhitztes Gas oder Mischungen von Gas, Dampf und Luft ein „elektrisches Feld" durchstreichen. Dieses besteht aus Koksklein, welches zwischen perforirten Kohleelektroden durch den elektrischen Strom erhitzt wird.

Engels (D.R.P. Nr. 121221 vom 21. Okt. 1898, Engl. Pat. Nr. 23781 von 1900) verwandelt Kohlensäure dadurch in Kohlenoxyd, dass er sie in geschlossenen Leitungen über elektrisch glühend gemachte Kohle leitet. Er betont als Vorzug den Wegfall aller Wärmeverluste, die Kontinuität des Verfahrens und den Umstand, dass es keiner besonderen feuerfesten Retorten bedarf, sondern dass mit Wärmeschutzmasse umhüllte Eisenrohre genügen.

Collie (Chem. Soc. vom 20. Juni 1901; Chem. Ztg. 1901. 591) hat die Zersetzung von Kohlensäure unter niedrigen Drucken durch

elektrische Entladungen mit Platin- und Aluminiumelektroden und in elektrodenlosen Röhren untersucht. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $2CO_2 = 2CO + O_2$. In wenigen Minuten werden bis $65\,^0/_0$ des Gases zersetzt. Lässt man die Platinelektroden rothglühend werden, so tritt wieder Vereinigung zu fast reinem Kohlendioxyd ein. Kohlenmonoxyd bleibt selbst nach 20 Minuten langer Einwirkung fast unverändert. Kohlensäure + Wasserstoff geben bei verminderten Drucken vermuthlich Methan, jedoch unter keinen Umständen Formaldehyd.

Picot (Franz. Pat. Nr. 305790) will chemisch reine(?) Kohlensäure neben ebensolchem Sauerstoff dadurch erhalten, dass er die Anodengase einer elektrolytisch zersetzten Alkalibikarbonatlösung komprimirt, wobei zuerst Kohlensäure sich verflüssigt und so vom Sauerstoff leicht geschieden werden kann. Zweck?

Chlor, Brom, Fluor.

Paramore (Engl. Pat. Nr. 2039 von 1901, Amer. Pat. Nr. 667099 und 667100) will in der elektrischen Behandlung von Chlor ein Mittel gefunden haben, um es geruchlos zu machen und seine blei-

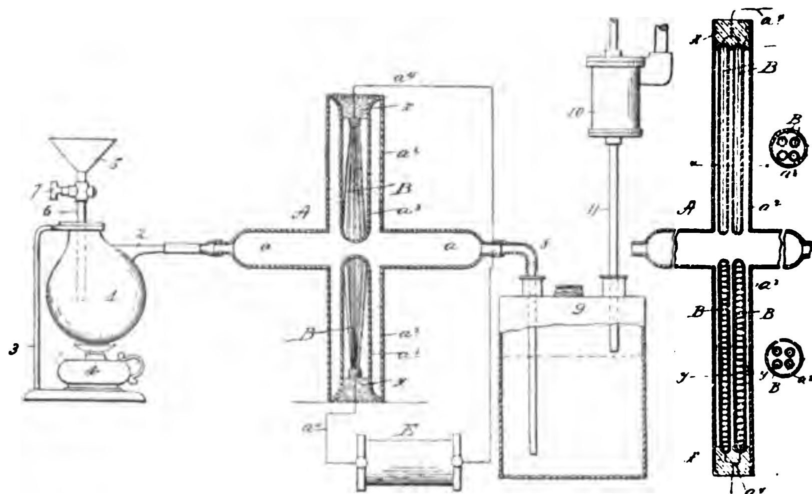
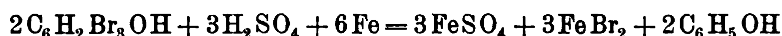


Fig. 154.

chende Kraft zu erhöhen. Er unterwirft zu dem Zwecke Chlor in den in Fig. 154 dargestellten Apparaten zwischen den Elektroden *B—B* der dunklen elektrischen Entladung.

Betts (Eng. and Min. Journ. 1901. 783) macht einen originellen und möglicherweise wirklich technisch verwerthbaren Vorschlag zur

Gewinnung von Brom aus Meerwasser. Dieses enthält im Durchschnitt 0,00635 % Brom. Phenol fällt Brom aus wässriger Lösung schon bei einem Gehalt von 0,002 % Brom. Setzt man das Brom im Meerwasser durch Zugabe der äquivalenten Chlormenge in Freiheit, so kann man es also bequem und billig extrahiren, da ein Gewichtstheil Phenol genügt, um $2^1/_2$ Gewichtstheile Brom zu fällen. Das nöthige Chlor kann durch Elektrolyse des Meerwassers selbst erzeugt werden. Der Niederschlag setzt sich bekanntlich sehr rasch ab und kann nach der Gleichung:



$$2C_6H_2Br_3OH + 3H_2SO_4 + 6Fe = 3FeSO_4 + 3FeBr_2 + 2C_6H_5OH$$

verarbeitet, bezw. das Phenol regenerirt werden. Eventuell könnte man auch Acetylen in die bromhaltige Lösung einleiten, um Dibrom- und Tetrabromacetylen zu erzeugen. — Die Frage, was man mit den grossen auf diese Weise zu erhaltenden Brommengen anfangen soll, bleibt noch offen (L'Ind. el.-chim. 1901. 86).

Keller giebt im Journ. Franklin Inst. vom August 1901 eine Uebersicht über Moissan's Fluorarbeiten.

Der nach Vorschlägen von Moissan durch die Firma Poulenc frères (Paris, Rue vielle du Temple) hergestellte Apparat zur Fluorbereitung (Jahrbuch 7. 346 und Borchers Ausstellungsbericht) wird bis zu einer Stromaufnahme von 1000 Amp. ausgeführt. Indessen besteht zur Zeit keinerlei technische Verwendung für Fluor, und der Apparat entbehrt deshalb eines grösseren Interesses. Auch der Gedanke, das Fluor auf Wasser wirken zu lassen, um auf diese Weise Ozon in konzentrirtem Zustande zu erzeugen, dürfte aus wirthschaftlichen Gründen schwerlich Freunde finden (Haber, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Heft 8 und 9, Abbildungen des Apparates in Zeitschr. f. Elektroch. 7. 151. 152; Elektrochemist 1901. 81; Engl. Pat. Nr. 21557 von 1900).

Ueber das gasförmige Sulfurylfluorid SO_2F_2 von Moissan und Lebeau, welches diese Gelehrten aus Fluor und Schwefligsäuregas mit Hülfe eines elektrisch zum Glühen gebrachten Platindrahtes erhielten, s. Chem. Ztg. 1901. 202.

Perkarbonate, Perchlorate, Perbromate, Perjodate, Schwefelsäure, Persulfate, Hydrosulfite, Nitrite, Pernitrate, Hydroxylamin, Ammonium, Perborate.

Kaliumperkarbonat kam (nach Chem. Ztg. 1901. 1171) durch die Aluminiumindustrie A.-G. in Neuhausen in den Handel, welche dieses Salz nach Constam und von Hansen darstellten.

Eine kurze Uebersicht über die Vorgänge bei der Perkarbonatdarstellung ohne Hinzufügung neuer Thatsachen giebt F. M. Perkin im Elektrochemist 1901. 241.

Die elektrolytische Bildung von Perchloraten aus Chloraten hat Winteler studirt (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 635, vergl. ebenda 5. 217 und Förster 4. 386). Aus der ausführlichen Arbeit kann hier nur ein kurzer Auszug gegeben werden. Stadion hat die ersten Beobachtungen über diesen Gegenstand gemacht (Gilberts Annalen von 1816): Bei der Elektrolyse von Chlorsäure zwischen Platindrähten entsteht Ueberchlorsäure, ebenso aus Kaliumchlorat Perchlorat.

I. 20prozentige neutrale Natriumchloratlösung. J = 20 Amp. (5 Amp./qdm., bezogen auf beiderseitige Oberfläche der Anode, welcher nur eine Kathode gegenüber stand), Stromausbeute zu Beginn etwas kleiner als 70%, dann rasch auf 70% ansteigend, mehrere Stunden lang konstant, dann bei einem bestimmten Minimalgehalt von noch vorhandenem unzersetztem Chlorat rasch abfallend. Die Resultate ändern sich erst bei Konzentration unter 8% Chlorat.

IIa. 20prozentige Lösung bei verschiedenen Stromdichten und konstanter Temperatur. Die Resultate werden in Kurvenform wiedergegeben. Beste Ausbeuten bei 0° mit 15 Amp. (90%), annähernd ebenso bei 20° mit 20 Amp. (92%), schlechter bei 50° mit 20 Amp. (70%), am schlechtesten bei 80°. Bei niedrigeren Stromdichten als den angegebenen sinken die Stromausbeuten rapide (s. auch Chem. Ztg. 1901. 427).

IIb. Die gleiche Lösung bei verschiedenen Temperaturen und gleichbleibenden Stromdichten. Die ebenfalls in Kurvenform wiedergegebenen Resultate sind naturgemäss in etwas anderer Form die gleichen, wie unter IIa. Die starke Ausbeuteverminderung zwischen 20 und 50 Grad hängt damit zusammen, dass die Chlorsäure bei dieser Temperatur nicht beständig ist.

An platinirten Elektroden sind die Ausbeuten sehr viel schlechter als an glatten. Winteler giebt ferner in Kurvenform die Resultate der Perchloratbildung aus Chlorid, die durch das Chlorat hindurchgeht und erst dann einsetzt, wenn der Kochsalzgehalt der Bäder nicht mehr als 10% beträgt. Diese Versuche wurden in vier Bädern, mit reinem Kochsalz und unter Zusatz von den zur Ausbeutevermehrung bei der Chloratbildung empfohlenen: 1% Natriumbichromat (Imhoff und E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. 7. 327), 1% Chlorcalcium (Oettel) und 1% Natron (Oettel) ausgeführt, wobei sich ergab, dass in Bädern, in welchen vorher die grösste Chloratausbeute konstatirt wurde, auch die Umwandlung von Chlorat in Perchlorat bei

einem grösseren noch vorhandenen Chloridgehalte beginnt. — Das Kaliumperchlorat mit 52 und das Ammoniumperchlorat mit 54, gegenüber Kaliumchlorat mit 46 Gewichtsprozenten Sauerstoff eignet sich zur Verwendung in der Sprengstofftechnik (nach Lunge sind sie für diesen Zweck zu theuer, siehe dessen unter „Carbid" angeführte Broschüre) und zu Oxydationszwecken. — Das Franz. Pat. Nr. 309351 (vgl. L'Industrie électro-chim. 1901. 68) von Corbin zur Darstellung von Perchloraten und Chloraten unterscheidet sich nicht wesentlich von dem Verfahren Imhoffs bezw. Müllers. Nur will Corbin grosse Quantitäten Chromsäure oder Bichromat (nicht Monochromat) zur Kochsalzlösung zusetzen. Um die Monochromatbildung auszuschliessen, werden während der Elektrolyse kontinuirlich kleine Mengen Salzsäure hinzugeben.

Das schwer lösliche Ammoniumperchlorat stellt Miolati (D.R.P. Nr. 112682, Zeitschr. f. Elektroch. 7. 592) nicht durch die übliche Umsetzung des Natrium-, sondern des Calcium- oder Magnesiumsalzes mit Salmiak dar. Calciumperchlorat wird unter Beachtung der für die Bildung der Chlorate und Perchlorate bekannten Bedingungen durch Elektrolyse einer Chlorcalciumlösung dargestellt:



$$CaCl_2 \rightarrow Ca(ClO_4)_2 + 2NH_4Cl = 2NH_4ClO_4 + 2CaCl_2.$$

Das Verfahren gestattet also einen vollständigen Kreislauf.

Im Gegensatz zum Verhalten der Perchlorate werden Alkaliperjodate kathodisch glatt reduzirt, wenn man sie aus Kaliumjodatlösung ohne Diaphragma darzustellen versucht (E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. 7. 509). Auch K_2CrO_4-Zusatz zu neutraler Jodatlösung bleibt auf das Resultat der Elektrolyse ohne wesentlichen Einfluss, der sich erst in alkalischer Lösung, unter Anwendung eines Diaphragmas, bemerkbar macht. Müller erhielt mit 1, 2, 4 und 8 % Natron bei Zimmertemperatur nach zweistündiger Elektrolyse mit $D_A = 0{,}077$ Amp./qm, bei rund 5—7 Volt in einer Lösung, von welcher 200 ccm rund = ca. 25 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat, 6, 16, 25 und 26 % Stromausbeute. Das schwer lösliche Produkt scheidet sich kontinuirlich aus. Auch der Einfluss der Stromdichte und Temperatur wurde untersucht. Die günstigsten Bedingungen sind: 4 % alkalische Lösungen, niedrige Stromdichte, tiefe Temperatur.

Ferner entsteht Perjodat ausser Jodat bei der Elektrolyse in neutraler Lösung bei Gegenwart von Körpern, welche in diesem Falle der anodischen Oxydation unterliegen („Elektrolytische Autoxydation"), z. B. bei Gegenwart von Cl-Ionen in der Hitze, von ClO_3- und NO_3-Ionen. Diese Erscheinungen können bei elektrochemischen

Oxydationsprozessen in der Technik von Wichtigkeit sein (s. auch Jahrb. 8. 333).

Blount hat (L'ind. électro.-chim. 1901. 19) das alte, längst aus ökonomischen Gründen als praktisch unausführbar bekannte Experiment wiederholt, Schwefelsäure durch einen in ihr befindlichen, elektrisch erhitzten Platindraht zu konzentriren. Mit einem 5 mm dicken, 770 mm langen auf 480° erhitzten Draht will er 24 kg 60° Säure in 24 Stunden auf 66° konzentriren. Um 100 kg Säure zu konzentriren würde man 44,2 Pferdekraftstunden benöthigen. — Auf die elektrolytische Wirkung an den Enden des Drahtes ist wieder einmal keine Rücksicht genommen.

Die bisherigen Versuche zur technischen elektrolytischen Oxydation von schwefliger zu Schwefelsäure misslangen, da bei der Elektrolyse von wässriger schwefliger Säure mindestens der dritte Theil des vorhandenen Schwefels nach der Gleichung $3SO_2 = 2SO_3 + S$ ausgeschieden wird, gewöhnlich noch mehr, da an der Kathode eine weitere Reduktion eintritt. Friedländer (D. R. P. Nr. 127985 vom 22. Juli 1899) elektrolysirt deshalb verdünnte Schwefelsäure unter Anwendung eines Diaphragmas, welches so angeordnet ist, dass jede Vermischung der Gase in den Räumen über dem Flüssigkeitsniveau ausgeschlossen ist, und leitet in die Anodenzellen schweflige Säure ein, während der Zelleninhalt unter Druck gehalten und die Reaktionswärme durch Kühlung beseitigt wird. Beispiel: Kathodenraum: Schwefelsäure von 1,13 spezif. Gewicht. Anodenraum: 300 ccm wässrige SO_2. $I = 1{,}5$ Amp. $V = 2{,}5$ Volt. Nach etwa 11 Stunden beträgt das spezif. Gewicht der Säure im Anodenraum 1,042. — Die Kathodengase bestehen angeblich aus reinem Wasserstoff, Schwefelabscheidung tritt nicht ein.

Böhringer u. Söhne (D. R. P. Nr. 117129 vom 20. April 1899) oxydiren SO_2 anodisch in anfänglich 10 % Schwefelsäure bei Gegenwart von 0,2 g Mangansulfat pro Liter und erhalten so Säure bis zu 63,5 Bé. (Zeitschr. f. Elektroch. 7, 625).

Van Denberg erhitzt zur Schwefelsäuregewinnung Gyps mit Quarz im elektrischen Ofen. Siehe u. Phosphor S. 437.

Um die Kondensation der Säure in den Bleikammern zu beschleunigen, lässt Johnson an bestimmten Stellen der Kammern kontinuirlich Funken überspringen. In die Funkenstrecke kann eventuell Knallgas eingeleitet und dort zur Explosion gebracht werden. Die Säure soll sich dann wesentlich rascher kondensiren. (Engl. Pat. Nr. 17928 von 1900).

Von den fast nur in der Photographie angewandten Persulfaten fabriziren die Société d'Electrochimie zu Vallorbe und O. Neher

in Mels (St. Gallen) zusammen etwa 2000 bis 2500 kg im Jahre (Lunge a. a. O.).

Baeyer und Villiger (Ber. der deutsch. chem. Ges. **34**. 853): Bei der Elektrolyse mässig verdünnter Schwefelsäure entsteht, wie bekannt, nur Peroxydschwefelsäure, welche dann unter dem Einfluss der Schwefelsäure in Caro'sche Säure übergeht ($SO_2 \cdot OH \cdot O \cdot OH$). Letztere zerfällt schliesslich in Schwefelsäure und Hydroperoxyd. Ist die Säure konzentrirter, so geht die Umwandlung in die Caro'sche Säure schon während der Elektrolyse vor sich, und ebenso findet die Spaltung der letzteren in Schwefelsäure und Hydroperoxyd in kurzer Zeit statt: $(HO)O_2S \cdot O \cdot O \cdot SO_2(OH) + H_2O = H_2SO_4 + SO_2(OH)(OOH) \parallel + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$ (siehe auch Bach, Mon. sc. 1901, 25 und Jahrb. **8**. 336.

Eine Litteraturzusammenstellung über die Darstellung von Ueberschwefelsäure giebt Perkin (Electrochem. 1901. 189).

Die schwer löslichen Hydrosulfite der alkalischen Erden und des Magnesiums, deren Existenz bis heute zum Theil bestritten wurde und die sich vorzüglich als Ausgangsprodukte für andere Hydrosulfite eignen, lassen sich nach Frank (D. R. P. Nr. 125207 vom 2. Juli 1899) mit sehr guten Ausbeuten elektrolytisch darstellen. Villon, Halphen, Andreoli und Ecker haben bereits versucht, Alkalibisulfite elektrolytisch zu Hydrosulfiten zu reduziren, aber mit schlechten Ausbeuten, da die leicht löslichen Hydrosulfite durch den Strom und die Luft leicht zersetzt werden. Beispiel nach Frank: Calciumbisulfitlauge mit 55 g SO_2 pro Liter in Form von $CaH_2S_2O_6$. $I = 2$ Amp. V von 2,6 auf 3,2 steigend. Stromausbeute 63,3 %. Von der angewandten SO_2 werden 37,5 % in Hydrosulfit verwandelt, welches sich während der Elektrolyse beständig unlöslich ausscheidet.

Eine Publikation von Ber Suler (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 831) aus dem Laboratorium von Knorre über die elektrolytische Reduktion der Nitrite muss auch bei dem Techniker lebhaftes Interesse erwecken, da sie sich, wie eine frühere Arbeit von Elbs und Zechlin, auch mit den Bedingungen beschäftigt, welche bei der Darstellung von Hydroxylamin zu beachten sind. Die Anode war Platin, die Kathode Zink. Zunächst wird die schwierige Bestimmung von Ammoniak, Hydroxylamin und Nitrit nebeneinander beschrieben, sodann die Ergebnisse der Reduktion mit Diaphragmen und konzentrirten Alkalikarbonatlösungen als Anodenflüssigkeit. Die Hydroxylaminausbeute steigt stark mit der Verdünnung, die Ammoniakausbeute zeigt die umgekehrte Tendenz. $D_{100} = 2$ Amp. $V = 8$ bis 6 Volt. Dauer 3 Amp.-St. Zimmertemperatur.

Gehalt der Kathodenflüssigkeit an KNO_2	Stromausbeute an Hydroxylamin	an Ammoniak
5 %	54,28 %	32,46 %
10 %	21,0 %	54,2 %
15 %	6,6 %	75,45 %
25 %	2,0 %	75,44 %
Einfluss der Stromdichte:		
D_{100}		
2 Amp.	54,28 %	32,46 %
5 „	33,1 %	13,75 %
10 „	27,6 %	10,26 %

Einfluss der Temperatur:

D_{100} = 2 Amp; rund 3 Amp.-Std.

Konzentration	Tk.	Stromausbeute an Hydroxylamin	an Ammoniak
5 %	0—2	59,45 %	31 %
5 %	0—1	59,94 %	34,9 %
10 %	0	28,9 %	38 %
5 %	45—50	16,8 %	—
5 %	48—50	18,4 %	—
5 %	75—90	9,65 %	—
5 %	75—82	7,63 %	—

Die beste Ausbeute für Hydroxylamin liegt bei 5 % Lösung, 2 Amp. Stromdichte und O. S. auch Jahrb. 8. 323.

Kendall und Cimiotti (Am. Pat. Nr. 670201) elektrolysiren zur Darstellung von Zinkoxyd und Nitriten eine Nitratlösung mit Zinkanoden und Kohlekathoden. — Kendall (Am. Pat. Nr. 656982) will auf ähnlichem Wege Nitrite aus Nitraten darstellen (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 37).

Tanatar (Zeitschr. f. anorg. Chem. 28. 331) hat untersucht, ob bei der Elektrolyse von Nitraten oder bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Pernitrate entstehen, da die Ergebnisse der Untersuchung von Mulder und Sulc des bei der Elektrolyse von Silbernitrat an der Anode entstehenden schwarzen Produktes zur Zusammensetzung $3 Ag_2O_2 \cdot AgNO_5$ führten. Dieses Produkt reagirt mit Chlornatrium nicht in der Kälte und giebt keine Spur Pernitrat. — Bei der Elektrolyse von Silberfluoridlösung erhielt Tanatar ein Produkt der Zusammensetzung $Ag_{15}F_3O_{16}$, welchem, da Sauerstoffsäuren des Fluors nicht bekannt sind, wahrscheinlich die Formel $4 Ag_3O_4, 3 AgF$ zukommt und dem Peroxydhyhdrat $2 Ag_3O_4, AgNO_3$.

Ueber Ruff's Versuche betreffend die Existenz des Ammoniums siehe Berichte d. deutsch. chem. Ges. **34**. 2604 (Zeitschr. f. Elektrochemie **7**. 1094) und dieses Jahrb. S. 304.

Ueber Ammoniumamalgam nach Versuchen von Moissan siehe Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 56, nach Versuchen von Coehn siehe Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**. 430 (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 496). Ueber die Elektrolyse des Ammoniumchlorids gelöst in flüssigem Ammoniak nach Moissan siehe Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 56.

Constam und Benett (Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**. 451) erklären, die Behauptung Tanatars (ebd. **26**. 345) bei der Elektrolyse konzentrirter Lösungen von Orthoboraten entstünden Perborate, wenn auch in geringer Menge, sei irrig, denn bei der Einwirkung einer so ausserordentlich verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd — wie sie bei der Elektrolyse einer Orthoboratlösung entsteht — auf Borax und Natronlauge werde keine Spur Natriumhyperborat erhalten.

Graphit, Kohlenstoff, Chlor- und Schwefelkohlenstoff.

Während die Produktion des natürlichen Graphites nach Chem. Ztg. 1901. 232 in den Vereinigten Staaten einen Rückgang aufweist, hat die Menge des von Acheson an den Niagarafällen erzeugten künstlichen sich mehr als verdoppelt. Sie stieg von 405870 Pfd. im Werthe von 32475 Doll. auf 845000 Pfd. im Werthe von 67600 Doll.

Ueber das Acheson-Verfahren s. Electrochem. 1901. 89 (keine neuen Angaben) und Haber (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Heft 8). Die Gesammtarbeitsspannung der Acheson int. Graphite Comp. soll 80 Volt betragen (Electrochem. 1901. 190). S. auch den Auszug aus einem Vortrage von Chandler vor der amer. Soc. of chem. Ind. im Electricien 1901. 298.

Townsend (El. World **37**. 546, Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 776, Ausführliches Referat im Elektr. Anzeiger 1901. 1403) bespricht eingehend die künstliche Darstellung von Graphit nach Arbeiten von Deville, Despretz, Berthelot, Moissan, Borchers und Acheson. Das Vorhandensein ionisirten Kohlenstoffes und die Ausscheidung aus diesem Zustande ist wesentlich und möglich 1. durch Lösung von Kohlenstoff in Metallen und Carbiden, 2. durch die Wirkung elektrischer Entladungen auf gasförmige Kohlenstoffverbindungen. Berthelot hat aus solchen amorphe Kohle und Graphit abgeschieden. Hitze allein scheidet nur Kohle aus. 3. durch die ionisirende Wirkung des Lichtbogens auf Kohlenstoff; Erklärung der Resultate Acheson's. 4. durch

Zersetzung gewisser Kohlenstoffverbindungen, z. B. der Carbide durch Wärme, nach welcher Methode Acheson arbeitet, der bekanntlich auf einen die Graphitbildung fördernden, katalytischen Einfluss der Carbide bei deren Dissociationstemperatur schliesst. In der That behält auch der Graphit, der z. B. durch Austreibung des Siliciums mittels Hitze entstanden ist, die Form der ursprünglich vorhandenen Carborundumkrystalle bei. Schliesslich werden die Versuche Coehn's und Berthelot's besprochen und Schlüsse auf die Gestalt des Kohlenstoffmoleküls gezogen. — Das Leitungsvermögen für Elektricität und Wärme nimmt nach der Graphitisirung stark zu. Alle Varietäten werden durch Salpetersäure und chlorsaures Kali vollständig oxydirt. Graphitisirte Anthracitkohle aus Acheson's Ofen gleicht zuweilen strukturell dem Ceylon-Graphit, namentlich wenn man sie starkem Druck aussetzt; Ceylon-Graphit zerfällt jedoch bei der Oxydation zu einem feinen Pulver, während bei gleich langer Einwirkung jeder künstliche Graphit nur oberflächlich oxydirt wird.

Fitzgerald (Journ. Soc. chem. Ind. **20**. 444, L'Ind. Elect. chim. 1901. 93) wendet sich gegen die von Borchers (Zeitschr. f. Elektroch. September 1899) erhobenen Prioritätsansprüche gegenüber Acheson, der sein Amer. Pat. Nr. 568323 am 29. September 1896 ertheilt erhielt und 1899 bereits 162000 Pfund Graphit darstellte und verkaufte. Acheson stelle eine grosse Zahl Graphitvarietäten dar; Anthracitkohle giebt den am besten verwendbaren. Der Aschengehalt kann mit der Dauer der Erhitzung vermindert werden, während gewöhnlicher Handelsgraphit nicht über 90 % Kohlenstoff enthält.

Maiorana hat das Verhalten der Kohle unter hohem Druck und bei hoher Temperatur untersucht (Atti dell' Acad. dei Lincei 1900. **9**. 224, Chem. Ztg. Repert. 1901. 21). 2 Kokscylinder von 25 mm Diameter mit 1,5 % Asche wurden mit 11000 Atmosphären zusammengepresst und mit 2500 Amp. auf 2000° zehnmal 4—5 Stunden lang erhitzt. Die 2 Stücke klebten schliesslich aneinander. Die Kohle war also zeitweilig teigartig geworden. Das spezifische Gewicht der in Graphit verwandelten Kohle stieg von 1,17 auf 2,28 resp. 2,395. Im Gegensatz zu Moissan's Resultaten wurden keine Diamantkrystalle erhalten, für die also das Eintreten eines Lösungsmittels und wohl auch langsames Erkalten Bedingung ist.

Rudolphs und Härden (D. R. P. Nr. 123692 vom 28. Februar 1900) verfahren bei der Graphitfabrikation analog der bei Phosphor möglichen Methode seiner Ueberführung in allotropische Modifikationen durch hochgespannte elektrische Ströme. Sie unterwerfen Kohle der gleichzeitigen Einwirkung eines schwach gespannten Heizstromes

in Form von Gleich- oder Wechselstrom (25—100 Wechsel pro Sekunde, 130—150 Volt) und eines hochgespannten Wechselstromes von hoher Wechselzahl, mindestens 50000 Wechsel pro Sekunde. Es wird so erreicht, dass die Umwandlung von Kohle in Graphit weit rascher erfolgt als durch elektrische Erhitzung allein, und es gelingt so, Stücke von sehr grosser Masse zu graphitiren. Diese Vortheile beruhen auf den molekularen Veränderungen, welchen das Kohlemolekül durch den Einfluss der raschen Aetherschwingungen unterliegt.[1]

Nach Michalske (s. unter Phosphor) soll im elektrischen Ofen beim Erhitzen eines Gemenges aus Kochsalz, Kohle und Quarz Tetrachlorkohlenstoff abdestilliren. — Eher wäre C_2Cl_4 und C_2Cl_6 zu erwarten, die Zersetzungsprodukte des CCl_4 in der Rothgluth. Die Angaben Michalske's machen aber überhaupt einen sehr phantastischen Eindruck.

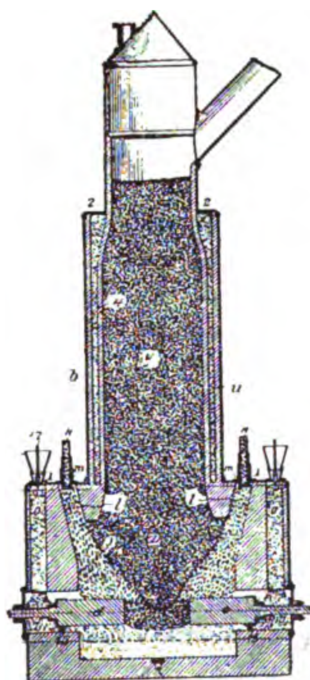


Fig. 155.

Die elektrische Darstellung von Schwefelkohlenstoff wird nach El. World 1901. II. 1028 von Taylor (Am. Pat. Nr. 688364) in Pen-Yan seit zwei Jahren in ein und demselben Ofen ohne Unterbrechung betrieben. Monatlich werden 50000 kg erzeugt. Aus der Abbildung (Fig. 155) ist der hierzu verwandte Ofen zu ersehen. Durch die Trichter fliesst dem Raum unter den Elektroden *d* Schwefel zu. Zwischen den Elektroden wird die durch den Schacht eingefüllte Holzkohle auf genügend hohe Temperatur gebracht. Der Schwefel verdampft, durchstreicht die elektrisch glühende Kohle, und der gebildete Schwefelkohlenstoff destillirt durch das im Ofenhut seitlich angebrachte Rohr ab. Um eine allzu rasche Abnutzung der Elektroden zu vermeiden, wird durch zwei Rohre *H—H* gut leitende Kohle eingeführt, welche gewissermaassen als Hülfswiderstand dient, wie aus der Figur zu ersehen ist.

Selen, Phosphor, Arsen.

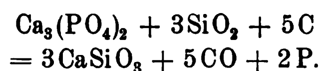
Landin (Chem. Ztg. 1901. 542) gewinnt Selen aus der Lösung des Berzelianites in Cyankaliumlösung durch Ausfällen mit Säuren,

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1901. 584.

jedoch vortheilhafter durch Elektrolyse. In ein Glasgefäss wird an der Wandung eine Kupferblechkathode und in einem Cylinderdiaphragma eine Kohleanode angebracht. An der Anode scheidet sich ein rothbrauner, selenhaltiger Niederschlag ab, der nur einige Zehntel Prozent Kupfer enthält.

Dennis und Brown (Journ. Am. Chem. Soc. **23**. 358) erhielten Kaliumperselenat durch Elektrolyse einer konzentrirten Kaliumselenatlösung, welche etwas freie Selensäure enthielt, mit 2,5 — 3 Amp. bei 4°. Es schied sich zusammen mit Selenat an der Anode als rein weisser Körper ab, der 74,44 % Perselenat enthielt.

Wir entnehmen Rothwell's Jahrbuch für 1900 (768) die Abbildung des elektrischen Phosphorofens (Fig. 156), welchen die Firma Albright & Wilson (Readman & Parker, s. Jahrb. **2**. 128), die grösste Produzentin von Phosphor (die Weltproduktion beträgt 1000 t), verwendet. 86 % des Phosphorgehaltes werden ausgebracht, das Uebrige geht in die Schlacke. Die Reaktion ist die alte Wöhler'sche:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P.$$

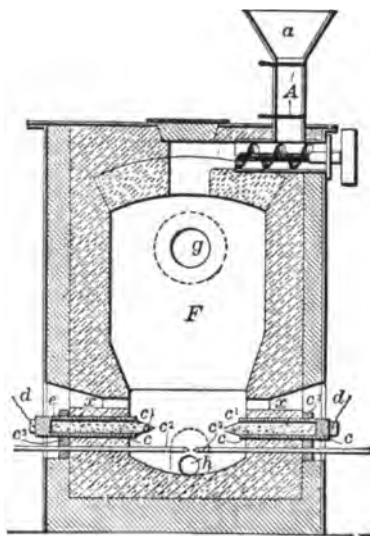


Fig. 156.

Swan ist, wie auch Borchers immer betont hat, der Ansicht, dass die alten Methoden der Phosphorerzeugung in wenigen Jahren durch den elektrischen Prozess völlig werden verdrängt werden. Tatlock stellte 1899 fest, dass etwa die Hälfte des gesammten Phosphors dem elektrischen Ofen entstammt und dass jetzt jedes grössere Land elektrisch betriebene Phosphorwerke aufweist. Der Phosphorofen (Fig. 156) von Readman ist in Wednesfield in Betrieb und verbraucht etwa 500 Pferdekräfte, ähnliche am Niagara, in Paris, Vernier und Griesheim (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 953). — Die Versuchsanlage der Compagnie Electrique du Phosphor zu Chatelaine bei Genf, sowie die der Société d'Electrochimie zu Vallorbes sind aufgegeben worden (Lunge in der unter Carbid erwähnten Broschüre). Nach Chem. Ztg. 1901. 748 wird Phosphor auch im Regierungsbezirk Erfurt erzeugt.

Die Electric Reduction Co. hat ein Zusatzpatent (D. R. P. Nr. 112832 vom 23. März 1898) zu dem im Jahrb. **7**. 353 beschriebenen Patente erhalten. Um Aufwallen der Masse und Verunreinigung der Phosphordämpfe durch Kohlenstaub zu verhüten, wird das auf der Ofensohle liegende Ausgangsmaterial unbedeckt der Bestrahlung durch einen im oberen Theile des Ofens befindlichen, elektrisch zum Glühen erhitzten Graphitstab unterworfen (Fig. 157). Ueber die Vortheile, welche diese Anordnung mit sich bringen soll, s. Elektrotechn. Rundschau 1901. 100; Referat Zeitschr. f. Elektroch. **8**.

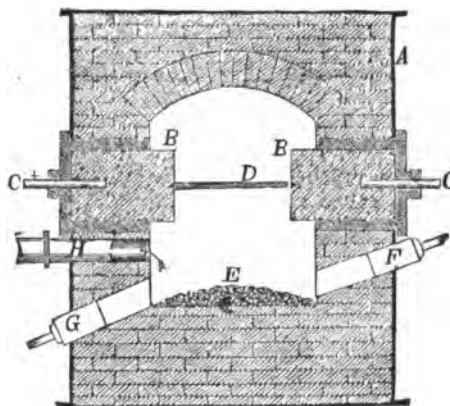


Fig. 157.

187. Das Verfahren soll sich auch sehr gut zur Destillation unreinen Phosphors behufs Reinigung eignen.

Der Originalartikel über Michalske's Ofen, von dem viel die Rede gewesen ist, steht in Electr. World **37**. 360 (Ref. Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 692; L'Ind. el.-chim. 1901. 19; Elektrochem. Zeitschr. **8**. 59, mit Abbildungen, desgl. Electochem. 1901. 194). Im Grunde ist er eine für den vorliegenden Fall zurechtgestutzte Kopie von Borchers Ofen (Jahrb. **5**. 342). Die El. World bestätigt jedenfalls, dass die Versuche erfolgreich waren, und dass daraufhin die Anglo-American-Chemical-Comp. die Produktion von gelbem und rothem Phosphor aufgenommen hat. Das Rohmaterial bildet ein in der Regel zur Düngerfabrikation verwandtes Phosphat. Zur Zeit sind zwei Oefen in Betrieb, jeder mit 30 mal 44 cm Kohlenboden, seitlich mit Magnesia, im Hut mit Chamotte ausgefüttert. Die Elektroden stehen vertikal, die obere 2,4 cm lang, 10 cm dick. 5 Minuten nach Einschaltung sollen 3800° erreicht werden (wohl im Lichtbogen, nicht in der ganzen Masse der allmählich schmelzenden Beschickung) und

in 15 Minuten 75 Pfund Phosphat verarbeitet werden. Der Betrieb ist kontinuirlich, die Schlacke läuft seitlich ab. Die Kraftkosten sollen 14 cts. pro kg Phosphor betragen. — Diese Angaben sind ganz gewiss zu optimistisch. Ueber die Schwierigkeiten bei der Kondensation der Dämpfe, bei der Phosphornachentwicklung aus der Schlacke etc. ist nichts angegeben. Ueber die weiteren etwas abenteuerlich klingenden Angaben Michalske's bezw. der Entdeckung einer neuen Metallverbindung s. Zeitschr. f. Elektroch. a. a. O.

Ueber den auch in Deutschland patentirten Dill-Prozess, Elektrolyse eines Gemisches aus reiner Phosphorsäure und Koks (D. R. P. Nr. 105049 vgl. Elektrotechn. Rundschau 1900. 77) berichtet kurz El. World **37**. 285, Kritik dieses sonderbaren Vorschlages im Electrochemist 1901. 95.

Phosphorsäure stellt van Denbergh (Amer. Pat. Nr. 669271, ähnlich de Chalmot, Amer. Pat. Nr. 689286) in einem Ofen einfacher Art durch Erhitzen und Elektrolyse eines Quarz-Apatitgemenges dar. Der abdestillirende Phosphor wird verbrannt und in die Anhydriddämpfe Wasserdampf eingeblasen (s. auch Jahrb. **6**. 284). Analog soll die Darstellung von Schwefelsäure aus Gyps und Quarz gelingen (El. World **38**. 102).

Chesemann (Amer. Pat. Nr. 690048 und 690049) erhitzt natürliche Phosphate mit soviel Schwefelsäure, als nothwendig ist, um etwa vorhandene Karbonate und Fluoride zu zerlegen, setzt dann eine Lösung von saurem Natriumsulfat zu und elektrolysirt, bis die dreibasischen Phosphate in zwei- und einbasische übergegangen sind.

Westmann hat ein englisches Patent (Nr. 17027 von 1900) auf einen Ofen zur Reduktion von Arsen- und anderen Erzen erhalten. Die eventuell durch Wasser kühlbaren hohlen Eisenelektroden liegen in Vertiefungen der Ofensohle. Zwischen ihnen wird das Erz aufgeschüttelt. Arsenmetall destillirt ab, während der Rückstand sich an Edelmetallen anreichert und separat verarbeitet wird. Hering (El. World **37**. 670, Referate: Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 776; Electrochemist 1901. 243, L'Ind. él.-chim. **5**. 67, Berg- und hüttenm. Ztg. **60**. 614) berichtet ausführlich über die praktische Verwerthung des Verfahrens. Wir müssen auf die Referate verweisen.

Jouve erhielt (Comptes rendus **132**. 1117, Bull. soc. chim. Paris, **137**. [**25**.] 710) in einem Carbidofen prismatischen Kalk von D = 2,5, falls die Erhitzung zu einem Zeitpunkte unterbrochen wurde, an dem die Carbidbildung einsetzte. Vermuthlich entsteht diese Modifikation durch Abkühlung von geschmolzenem Kalk oder Dämpfen. Kurze Zeit nach ihrer Entstehung sind die Krystalle vollkommen durch-

sichtig, werden aber rasch undurchsichtig durch Umwandlung in Karbonat an ihrer Oberfläche.

Erdalkalimetallverbindungen. Seltene Erden.

Baryt wird nach Bradley und Jacobs (Jahrb. 7. 405) von der Ampère-Electrochemical Comp. (Norden, Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1068) in Oefen von 500 Kw. mit einer Leistung von 8 t [$Ba(OH)_2$?] in 24 Stunden dargestellt. — Bei Landeck in Tirol ist ein Werk der Kontinentalen Gesellschaft für angewandte Elektricität im Bau, in welchem Baryt nach dem gleichen Verfahren erzeugt werden wird (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1082). Auch in Frankreich sind mehrere Fabriken im Bau (L'Ind. él.-chim. 5. 36). Von der grössten Bedeutung für die elektrochemische Barytindustrie ist das Verfahren von Limb (s. unter Baryumcarbid).

Heinz (Chem. Ztg. 1901. 199) fällt über diese Methode ein ganz ungerechtfertigtes, offenbar auf nicht genügender Erfahrung beruhendes Urtheil. Bradley und Jacobs erscheinen ihm zu theuer, Limb mit grossen Materialverlusten verknüpft; zu diesen Nachtheilen geselle sich auch der heftige Angriff des schmelzenden Baryumoxydes auf die Apparatur. Auch die nie fehlende Verunreinigung mit Carbid sei eine sehr unangenehme Beigabe. Wenn Heinz Einwände erheben will, so müsste er für deren Begründung sorgen, um sich nicht den Vorwurf des Mangels der einfachsten Kenntnisse auf diesem Gebiete zuzuziehen. Heinz berichtet auch über das D. R. P. Nr. 108599 von Schulze, welcher die Rückstände von der Melasse-Entzuckerung, bezw. Baryum- und Strontiumkarbonat im Lichtbogen regeneriren will. Man erhalte so ein carbidhaltiges Oxyd, welches durch Wasser zerlegt wird.

Nach dem Franz. Pat. Nr. 302618 von Brochet und Ranson wird eine heisse baryumchloridhaltige Schwefelbaryumlösung elektrolysirt, die im Anodenraume dauernd so konzentrirt als möglich erhalten wird. An der Anode scheidet sich Schwefel und Baryumsulfat, im Kathodenraume beim Abkühlen Barythydrat aus. Als Gefässe dienen Cementreservoire, als Diaphragmen poröse Thonplatten. Kathoden: Eisen, Anoden: Kohle. Der Elektrolyt soll von Zelle zu Zelle zirkuliren und dabei systematisch angereichert werden. Nach einer zweiten Ausführungsform mit ruhendem Elektrolyten soll Kochsalz mit elektrolysirt werden, so dass sich im Kathodenraume das in Natron schwer lösliche Barythydrat kontinuirlich niederschlägt (Electrochemist 1901. 76).

Cerinitrat hat Sterba (Compt. rend. **133**. 221) dargestellt. Er oxydirt anodisch eine 1 % freie Salpetersäure enthaltende Ceronitrat-

lösung mit Platineelektroden, $ND_{100} = 0$, 15 bis 0,7 Amp. bei 2 Volt, in 3—4 Stunden. Die gewonnene Lösung dient zur Darstellung reinen Cerioxydes und ist bequemer als nach dem rein chemischen Verfahren von Wyrouboff und Verneuil zu bereiten.

Zur Herstellung von Glühkörpern elektrolysirt Langhans wässrige Lösung von z. B. Thoriumammoniumoxalat mit kleiner Anode zwischen grossen Kathoden. Die Anode überzieht sich dabei mit Thoriumoxalat, welches nach bekannten Verfahren, z. B. durch Glühen, in Oxyd übergeführt wird (D. R. P. Nr. 108296 vom 1. Sept. 1898). Nach dem D. R. P. Nr. 115068 vom 9. Juni 1899 desselben Verf. wird als Elektrolyt eine Kohlehydratlösung von hohem Widerstande mit einem Glühkörpermetallskelett als Anode bei hoher anodischer Stromdichte elektrolysirt. Das Skelett wird so mit einem Ueberzuge versehen, welcher zur Tränkung mit den Erdsalzlösungen und zur Hinterlassung eines festhaftenden Oxydüberzuges geeignet ist. Als Elektrolyt dient Kupferoxydammoniak, oder Nickeloxydulammoniak-Celluloselösung, oder eine Lösung von Nitrocellulose in Essigsäure, von Collodium in Aether-Alkohol, von Celluloseacetat in Essig- und Ameisensäure, oder Ameisen- und Phosphorsäure. Solche Glühkörper sollen sich für Gas- und elektrische Erhitzung eignen.

Die Verbreitung der Nernst-Glühkörper ist in Deutschland bereits eine sehr grosse. Ihre Haltbarkeit lässt kaum mehr etwas zu wünschen übrig, ihre Empfindlichkeit gegen Spannungsschwankungen ist stark herabgemindert. Naturgemäss wächst die Zahl derer, welche mit Hülfe eines kleinen Seitensprunges den Grundgedanken der Nernstschen Erfindung für ihre eigenen Zwecke ausschlachten wollen und Umgehungspatente nehmen, von Jahr zu Jahr. Wer sich für diese interessirt, kann die hierher gehörigen Verfahren im Elektr. Anz. finden.

Moissan (Compt. rend. **133**. 20): Zur Darstellung von Niobsäure wird fein gepulverter Niobit mit Zuckerkohle gemischt und 7—8 Minuten mit 1000 Amp. und 50 Volt erhitzt. Die Verunreinigungen des Niobits, Mangan und der grösste Theil von Eisen und Silicium, verflüchtigen sich. Aus der Schmelze scheidet sich nach Lösung in Salpeter-Flusssäure auf Zusatz von saurem Fluorkalium ein Kaliumfluotantalat und Fluoxyniobat aus, welche nach Marignac getrennt werden, worauf die Abscheidung von reiner Niobsäure vorgenommen werden kann.

Glas, Wasserglas.

Bermbach hat im Elektr. Anz. 1900, S. 1565, 2151, 2251, 2392 sowie in der Elektroch. Zeitschr. **8**. 121 (s. a. Berg- und hüttenm.

Ztg. 1901. 220, Sprechsaal 1900. 1171) einen Vergleich zwischen den Kosten der Glasfabrikation auf dem gewöhnlichen und dem elektrischen Wege angestellt, nach welchem ein wesentlicher Unterschied bez. des Aufwandes an Brennmaterial nicht besteht. Die besonders ins Gewicht fallenden Nachtheile des Hafen- oder Wannenbetriebes: der kostspielige Bau, die kurze Lebensdauer, die theuren Reparaturen und die Unbequemlichkeit, den Betrieb kontinuirlich aufrecht erhalten zu müssen, treten beim elektrischen Betriebe nicht auf. Er ist in Deutschland Gegenstand des Studiums der Gesellschaft zur Verwerthung der Becker'schen Patente in Köln unter Vorsitz von Dr. Völker. Becker's erster, inzwischen wesentlich verbesserter Ofen ist dadurch gekennzeichnet, dass die Rohstoffe kontinuirlich auf einem geneigten Herde im Lichtbogen geschmolzen werden und die geschmolzene Masse dann behufs Klärung über eine weitere Reihe von über einander angeordneten, eine Treppe bildenden, durch Flammenbogen bestrahlten Herdflächen zum Abfluss gelangt. (Abbildungen bei Bermbach a. a. O.) Mit dem verbesserten Ofen gelingt es, 2—3 Stunden nach Beginn des Betriebes, dem Arbeitsraume blankes Glas zu entnehmen. Die Betriebsenergie für die drei in je einem Ofen verwandten Lichtbögen beträgt rund 10 Kw.

Ueber den Völker'schen Glasofen haben wir in der Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 810 berichtet. Es ist dort beanstandet, dass die Läuterung des Glasflusses mit Gleichstrom stattfinde. Das ist aber in Wirklichkeit garnicht der Fall. Wir sind durch die Zeichnung des englischen Patentes irregeführt worden. Völker verwendet in der That Wechselstrom. Nach einer privaten Mittheilung desselben ist es ihm im Verein mit Bermbach, v. Wirkner und Bronn gelungen, in den Versuchsanlagen in Köln und im Lenne-Elektricitätswerk so günstige Resultate zu erhalten, dass ein marktfähiges Produkt zu den Kosten des Hafenofens geliefert werden kann. Die erste Fabrik soll 1902 in Betrieb kommen. Damit sind die von uns a. a. O. ausgesprochenen Bedenken bez. der Oekonomie des Verfahrens widerlegt. Eine verbesserte Konstruktion seines Ofens beschreibt Völker in dem Engl. Pat. Nr. 23903 von 1900 und D. R. P. Nr. 128250 vom 23. Sept. 1900 (letzteres auf den Namen der Becker'schen Gesellschaft lautend), s. Fig. 158. Der Glassatz wird durch die Transportvorrichtung durch 4 Rohre in geeignete Kanäle geführt und dort durch Lichtbögen zwischen Elektroden und durch die Heizwirkung von Jablochkoffkörpern geschmolzen. Der Glasfluss gelangt dann in den Raffinirhafen, in welchem er bei Stromdurchgang zwischen Elektroden im Fluss erhalten und gereinigt werden kann, fliesst in einen

ringförmigen Raum und von da in den Arbeitshafen über. — Bez. des elektrischen Glasofens von Lühne verweisen wir auf die Besprechung in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 810 (Engl. Pat. Nr. 24148 von 1899).

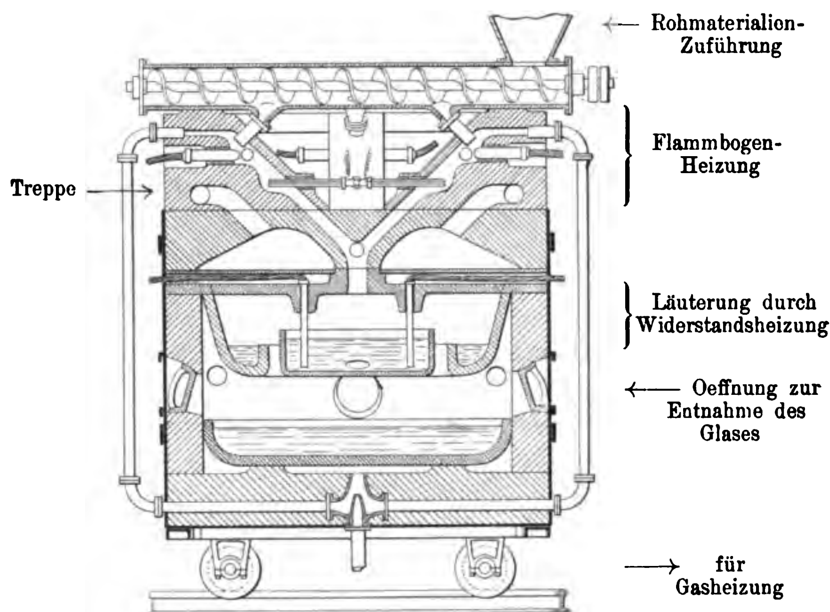
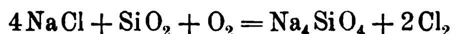


Fig. 158.

Wasserglas will van Denbergh in seinem elektrischen Ofen (s. unter Phosphor) nach der Gleichung gewinnen:



$$4NaCl + SiO_2 + O_2 = Na_4SiO_4 + 2Cl_2$$

(Am. Pat. Nr. 677906). Um die Schmelzbarkeit des Gemisches zu erhöhen, wird etwas Chlorkalium zugesetzt. Das Wasserglas soll eventuell auf Aetznatron verarbeitet werden (!).

Bez. Collins Verfahren zur Darstellung einer Farbe (Am. Pat. Nr. 666302) durch Elektrolyse einer mit einem Farblack versetzten Wasserglaslösung sei auf Zeitschr. f. Elektroch. 8. 173 verwiesen.

Eine glasartige Substanz „von grossem Werthe“ wollen Sudre und Thierry (Engl. Pat. Nr. 1491 von 1901) durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Eisenchromaten und Bauxit in der von einem Lichtbogen austrahlenden Hitze erzeugen.

Thonerde.

Bei der Darstellung chemisch reiner Thonerde als Ausgangsmaterial für die Aluminiumfabrikation wird das alte Sodaverfahren immer mehr durch das Bayer'sche verdrängt (s. Jahrb. 3. 209).

Referent hat Gelegenheit gehabt sich von der Rentabilität des Betriebes zu überzeugen und ist in der Lage zu bestätigen, dass, was übrigens seit langem bekannt ist, auf keine andere Weise mit gleich niedrigen Kosten dasselbe, fast völlig kieselsäurefreie Material gewonnen werden kann. In grossen Mengen wird nach Bayer Thonerde u. a. in folgenden Fabriken dargestellt: Société électrométallurgique Gardanne bei Marseille, British Aluminium Comp. in Larne, Merrimac & Co. in Boston, Gebr. Tefdanowitsch in Riga. In der That sollen diejenigen Aluminiumfabriken, welche Werth darauf legen, ein sehr siliciumarmes Aluminium zu fabriziren, neben möglichst reinen Elektroden und reinem Kryolith nur Bayer'sche Thonerde verwenden.

Grosse Lager von Bauxit, dem wesentlich in Betracht kommenden Ausgangsmaterial für die Fabrikation von Thonerde, sind neuerdings in New South Wales aufgefunden worden. Für Deutschland kommt in der Hauptsache nur französischer Bauxit, für Oesterreich der bei Rietzdorf an der Pack gefundene in Betracht. Für Italien dürfte das im Magarathal aufgefundene Euphotitlager von Bedeutung werden.

Roberts elektrolysirt aus unreiner Thonerde gewonnene Alkalialuminatlösungen unter Zwischenschaltung eines Diaphragmas. Im Anodenraum schlägt sich dabei Thonerde nieder (ob nicht auch Kieselsäure? Am. Pat. Nr. 683000).

Hall (Engl. Pat. Nr. 14572 von 1900, Am. Pat. Nr. 677207 bis 677209) mengt Bauxit mit wenig Kohle, erhitzt und mischt dann noch 8—10 % Kohle bei. Zu besonders eisenarmem Bauxit wird noch etwas Eisenoxyd zugesetzt, eventuell auch Flussspath, Kalk, Kryolith oder Soda, sowie insbesondere Aluminium oder eine Legirung desselben mit einem Schwermetall in einer Menge, welche zur Reduktion der vorhandenen SiO_2, Fe_2O_3 und TiO_2 genügt. Das Gemisch wird im elektrischen Ofen erhitzt. Die Al-Fe-Si-Ti-Legirung fliesst ab. Die restirende Thonerde soll ganz rein, namentlich ganz frei von Natrium sein und so wunderbare Eigenschaften besitzen, dass man vermuthen muss, sie sei mit Aluminium oder Natriummetall verunreinigt. Von eventuellen magnetischen Einschlüssen kann sie nach dem Pulvern durch bekannte Mittel leicht getrennt werden. — Hall's Engl. Pat. Nr. 14573 von 1900 ist eine schlechte Kopie des Bayer'schen Verfahrens. — Er will ferner aus Bauxit durch Zusammenschmelzen mit einem Metallfluorid, z. B. Flussspath, Kieselsäure und andere die Thonerde verunreinigende Metalloxyde entfernen (Am. Pat. Nr. 678732). — Die magnetische Scheidung des vorher durch Kohle reduzirten Eisenoxydes aus Bauxit empfiehlt auch Peniakoff in einem Engl. Pat., vergisst aber, dass es sich vor allem um die Entfernung der Kiesel-

und Titansäure handelt. — Vergl. auch Bronn, Zeitschr. f. angew. Chem. **14**. 844.

Wir halten es vorläufig für ausgeschlossen, dass die neuen elektrolytischen Methoden von Hall und Roberts sich in die Praxis einführen werden, da sie unmöglich mit derselben Oekonomie wie die Bayer'sche zu arbeiten gestatten können.

Corund fabrizirt die Ampère-El.-chem. Comp. im elektrischen Ofen (Norden, Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 1068).

Mills (Engl. Pat. Nr. 16529 von 1900) schmilzt Bauxit im Lichtbogen, lässt ihn dann sogleich ablaufen und langsam oder rasch, unter Umrühren oder in Ruhe abkühlen, je nachdem ein mehr oder weniger grosskrystallinisches Produkt gewünscht wird. Es soll alle nützlichen Eigenschaften des Corundes in erhöhtem Maassstab ebesitzen.

Dufau (Journ. Pharm. Chim. **6**. [14], 25) erzeugte Spinell, d. i. Magnesiumaluminat Al_2O_3MgO, im elektrischen Ofen mit 900 Amp. bei 45 Volt aus 200 g Al_2O_3 und 100 g MgO. Das Produkt wurde von etwas beigemengtem Carbid durch Schlämmen mit Methylenjodid befreit. $D_{15} = 3{,}57$. Von Säuren schwer angreifbar. Kohle reduzirt es auch im elektrischen Ofen nicht. Aluminate mit 2,3 oder 4 Mol. MgO lassen sich so nicht darstellen.

Wechselstromelektrolyse.

Sie ist zur Darstellung von Sulfiden von Richards und Roepper verwandt worden (Jahrb. **5**. 401). Es ist klar, dass sich besondere Wirkungen mit einem Wechselstrom ergeben werden, dessen positive Strom- bezw. Spannungskurve einen Unterschied gegen die negative aufweist oder umgekehrt. Man gewinnt von einem solchen unsymmetrischen Wechselstrom eine Vorstellung, wenn man ihn als die Superposition eines konstanten über einen periodisch wechselnden Strom betrachtet. Erzeugen lässt er sich z. B. durch Hintereinanderschalten einer Akkumulatorenbatterie mit geeigneter Zellenzahl und eines Wechselstromkreises. In diesem Falle addiren sich einmal die elektromotorischen Kräfte, einmal subtrahiren sie sich. Der elektrolytische Effekt ist sicherlich ein äusserst komplizirter und in erster Linie von der Polwechselzahl abhängig, wie überhaupt jede reine Wechselstromelektrolyse. Für die Mehrzahl der Elektrolysen existirt eine kritische Polwechselzahl, in deren Nähe nach der einen Seite hin elektrolytische Erscheinungen wahrnehmbar werden, nach der anderen Seite hin verschwinden. Ihr Studium führt theoretisch und praktisch zu interessanten Ergebnissen. Vgl. auch Elektrotechn. Rundsch. 1900. **5**. 44.

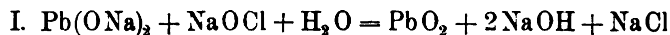
Sinding Larsen hat ein hierher gehöriges Patent, dessen Zweck unklar ist (Franz. Pat. Nr. 298898), erhalten. Er betrachtet ganz willkürlich als Ergebniss der Wasserelektrolyse mit solchen Wechselströmen:

An der einen	an der anderen Elektrode	Stromstoss
O	H_2	1
$2H_2$	O_2	2
O	H_2	3
$2H_2$	O_2	4
$2H_2O + 2H_2$	$2H_2O_2$	

und als bestimmende Faktoren: die Summe („le rapport quantitativ") der Einzeleffekte der verwandten Ströme, die Temperatur der Elektroden und des Elektrolyten, die Zersetzungsspannung (das ist jedenfalls unter einem sonst ganz unklaren Ausdrucke zu verstehen), die Dauer der Wechselstromperiode, die eventuelle Pause zwischen den einzelnen Stromstössen, der Druck, welchem der Elektrolyt ausgesetzt ist, und die Art der Belichtung, seine Zersetzungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit und die Beschaffenheit der Elektroden. Larsen verwendet deshalb behufs Darstellung komplexer Verbindungen einen bei der Zersetzung O und H liefernden Elektrolyten, welcher organische oder kohlenstoffhaltige anorganische Substanzen gelöst oder suspendirt enthält, und poröse Kohle- oder Platinelektroden, komprimirt den Elektrolyten und bestrahlt die Elektroden durch eine Wärme- oder Lichtquelle periodisch synchron mit den Polwechseln. Singharsen (Engl. Pat. Nr. 7198 von 1899) will mit denselben Strömen Metallniederschläge in beliebiger Stärke herstellen, ohne dass Abblättern zu befürchten wäre.

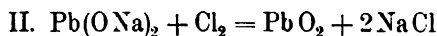
Blei-, Cadmium-, Kupfer-, Quecksilber-, Zinn-, Chrom-, Uran-, Eisen- und Mangan-Salze und -Säuren.

Zur Darstellung von Bleisuperoxyd suspendirt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron während der Elektrolyse von Lösungen der Halogensalze unter Anwendung von Diaphragmen und unlöslichen Anoden im Anodenraume Bleioxyde, welche dabei unter fast quantitativer Stromausbeute ohne Entwicklung einer Spur von Chlor in Superoxyd übergehen. Der Oxydationsprozess geht vermuthlich durch Vermittlung von Bleioxydalkali im Sinne der Gleichung:



$$\text{I. } Pb(ONa)_2 + NaOCl + H_2O = PbO_2 + 2NaOH + NaCl$$

und



$$\text{II. } Pb(ONa)_2 + Cl_2 = PbO_2 + 2NaCl$$

vor sich. Bei vorzeitiger Unterbrechung der Elektrolyse kommt man

eventuell zu 80 prozentigem Superoxyd, welches für die Zündholzfabrikation werthvoll ist (D. R. P. Nr. 124512 vom 22. März 1900).

Einige der angeblich besten, in Wahrheit meist unbrauchbaren elektrolytischen Bleiweissprozesse zitirt der Herausgeber des „Dyer" im Electrochemist (1901. 48 und 67) zum Theil nicht ganz korrekt:

Kyte, Blei wird anodisch in einer Säure in Lösung gebracht und mit Kohlensäure gefällt.

Nicolajeff und Stevens, Blei wird anodisch in 15 % Salpetersäure gelöst und mit einem Karbonat gefällt.

Luckow, siehe Jahrb. 4. 338.

Bottome, eine Alkalinitratlösung wird mit Bleianoden elektrolysirt, während Kohlensäure kontinuirlich durch den Elektrolyten geleitet wird.

Browne, Jahrb. 2. 220.

Tibbits, Natrium-Ammoniumnitratlösung, sonst wie bei Bottome.

Manent, fast identisch mit Tibbits.

Woltereck, Jahrb. 4. 342.

Browne und Chaplin, Jahrb. 2. 221.

De Ferranti und Noad, Jahrb. 2. 222.

Comp. Electr. chim. de St. Béron, Elektrolytisch dargestellte Plumbatlösung wird mit Kohlensäure gefällt.

Siehe auch Richards und Roepper, Jahrb. 7. 415.

Cowper-Coles beschreibt ausführlicher (Electrochem. 1901. 145) die Verfahren von Gardner (in Anwendung bei der Univ. White Lead Comp. in Millwall): Bleiplatten werden, mit Koks zusammengepackt, dem gewöhnlichen Bleiweissprozess unterworfen. Sie gehen unter der Kurzschlusswirkung, die nach Bildung der ersten Bleiweissschicht durch Zinnstreifen zwischen Kohle und Blei weiter aufrecht erhalten wird, leichter als sonst in Bleiweiss über. Er erwähnt ferner: Brown und Chaplin, Brown, Woltereck, ein neues englisches Verfahren, Ammoniumacetat als Elektrolyt, ein deutsches Verfahren, Elektrolyt verdünnte Salpetersäure und Luckow, Tibbits, Bottome, Bailey, Cox und Hay, Bredig und Faber.

Ein sonderbarer Zufall brachte es zu Wege, dass am 4. Juni 1901 zwei elektrolytische Bleiweissverfahren in Amerika patentirt wurden (Electr. World 37. 1014): 1. Younk, Nr. 675460. Anode: Bleiplatte. Elektrolyt: alkalische Lösung eines Oxalatdoppelsalzes oder ein Alkalioxalat oder eine andere bei der Elektrolyse Kohlensäure liefernde Lösung. — 2. Chaplin und Hallovan (Nr. 675555) Bleianoden. Elektrolyt: Natriumnitratlösung mit Kochsalz versetzt. Das Bleichlorid wird in Oxychlorid übergeführt und dieses durch

Alkalikarbonat zu Bleiweiss umgesetzt. — Cadmiumgelb kann man (nach Electrochem. 1901. 48) durch Einleiten eines Schwefelwasserstoffstromes während der Elektrolyse von Chlornatriumlösung mit Cadmiumelektroden darstellen.

Hängt man (ebenda) einen mit Arsenik gefüllten Sack in 8 prozentige Glaubersalzlösung, welche unter Verwendung von Kupferelektroden elektrolysirt wird, so erhält man Scheele's Grün, ebenso Mitisgrün mit Arsensäure; mit einem Elektrolyten aus Natriumchlorid und -karbonat gewinnt man Malachitgrün.

Das D. R. P. Nr. 127423 vom 14. Juli 1900 beschreibt genau den im Jahrb. 7. 439 bereits angedeuteten Prozess von Palas und Cotta zur Darstellung von Kupfersulfat neben Natron mit Kupferanoden (identisch mit Am. Pat. Nr. 679965). Zuerst hat Dickson, im Engl. Pat. Nr. 2044 von 1862, und jüngst the Commercial Developement Comp. (Rhodin, D. R. P. Nr. 117971 vom 2. Juni 1899) Alkalisulfatlösungen mit Kupferanoden und Diaphragma elektrolisirt, letzterer unter Anwendung einer Quecksilberkathode. Palas und Cotta's Verbesserung besteht darin, dass sie zwischen die Elektrodenräume einen dritten, durch zwei Diaphragmen begrenzten Raum einfügen, welchem die Alkalisulfatlösung unter solchem Druck zuläuft, dass die Diffusion des Kupfersulfates in den Kathodenraum völlig verhindert wird. Die Zirkulation wird so geregelt, dass man pro Stunde bei 4 Volt und 25—30 Amp. pro Zelle 40 l zufliessen lässt. Die Flüssigkeit im Mittelraum soll (nach dem Franz. Pat. Nr. 298767) auf einem Gehalt von 20 % Schwefelsäure erhalten werden. Die Kupfersulfatlösung wird mit reinem Schwefelwasserstoff gefällt und die freie Schwefelsäure dem Elektrolysator zugeführt.

Ueber die elektrolytische Darstellung von Quecksilbersulfid siehe Electrochem. 1901. 48.

Zinnoxyd fabrizirt Bary (Am. Pat. Nr. 685965) aus Zinn derart, dass er zwei benachbarte, mit Zinn gefüllte Aushöhlungen einer horizontal gelagerten Magnesiaplatte durch eine feine, ebenfalls mit Zinn gefüllte Rinne verbindet und nun die beiden Zinnklumpen an die Pole einer Stromquelle anschliesst. Der dünne Metallstreifen in der Rinne schmilzt, verdampft und verbrennt. Die Rinne füllt sich durch nachfliessendes Zinn stets von neuem.

Ueber das zu grosser technischer Bedeutung gelangte Regenerationsverfahren für Chromsäure von Le Blanc und Reisenegger hat ersterer auf der Jahresversammlung der Deutsch. chem. Ges. berichtet (Zeitschr. f. Eelektroch. 7. 290). Wir können aus dem interessanten Vortrage nur wenige Daten herausgreifen. Die sauren Laugen vom

Antrachinonprozess ergeben nach dem im Jahrb. 6. 357 beschriebenen Verfahren unter Anwendung der Le Blanc-Eckhard'schen Diaphragmen bei der elektrolytischen Oxydation mit Bleianoden eine Stromausbeute von 70—90 %. Ohne Diaphragmen ist der Prozess wegen der intensiven kathodischen Reduktion unausführbar. Die Anodenlauge wandert in den Betrieb zurück, die Kathodenlauge wird auf die Anodenseite gebracht u. s. f. Das ist also ein vollständiger Kreisprozess. Während der Elektrolyse wandert Schwefelsäure in beträchtlichen Mengen aus dem Kathoden- in den Anodenraum; das ist bedeutungslos, da ja die Kathodenlauge kontinuirlich erneuert wird, eine Anhäufung von Schwefelsäure findet also thatsächlich nirgends statt. Die Badspannung variirt zwischen 2,7 und 4 Volt. Darmstädter (D. R. P. Nr. 117949) will jener Wanderung der Ionen und der dadurch bedingten Konzentrationsverschiebung auf einem anderen Wege, dem der natürlichen Hydrodiffusion, entgegenwirken, d. h. die Stromstärke wird so bemessen, dass die durch sie bedingte Ionenwanderung jener entgegengesetzt gerichteten Diffusion gerade die Waage hält. Letztere ist auch wesentlich von der Fläche und der Natur des Diaphragmas abhängig, D kann also mit der Diaphragmenfläche wachsen. Es ist vortheilhaft, auf diese Weise die $CrSO_4$-Konzentration konstant zu erhalten, da man die der Schwefelsäure durch Hinzufügen frischer Säure immer wieder herstellen kann. Bei hoher D und kontinuirlichem Betriebe wird die Zufuhr von frischer und die Abfuhr von konzentrirter Lauge so geregelt, dass sich in den Anodenräumen stets eine schon zum grössten Theile oxydirte Lauge befindet, die also immer viel freie Schwefelsäure enthält. — Man kann auch in der Weise arbeiten, dass man die zu oxydirende Lauge die Anodenräume verschiedener Bäder hintereinander bis zur völligen Oxydation passiren lässt, wobei man D (bezogen auf die Diaphramenfläche) in den ersten kleiner als in den letzten nimmt.

Schneider's Engl. Pat. Nr. 19029 von 1900 deckt sich zum grossen Theile mit demjenigen von Darmstädter, nur will Schneider die Konzentrationsunterschiede auch durch direkte, eventuell kontinuirliche Vermischung der Anoden- und Kathodenlauge aufheben, a) indem er durch Zufliessenlassen frischer, reduzirter Lauge in den Anodenraum die dort angesammelte Flüssigkeit über den Rand des Diaphragmas nach der Kathodenseite überlaufen lässt, oder b) durch zeitweilige Unterbrechung des Stromes; in den Pausen soll dann eine Rückdiffusion der Säure in den Kathodenraum stattfinden. Dass dies nicht ohne Verluste an Stromausbeute abgehen wird, ist

aus Le Blanc's Versuchen zur Oxydation ohne Diaphragma ersichtlich. Im übrigen hat man den Eindruck, als ob die von Darmstädter und Schneider beschriebenen Manipulationen gegenüber denen der Le Blanc- und Reisenegger'schen Patente eine wesentliche Verschlechterung bedeuten.

Für die Technik ist auch eine Arbeit von Straneo (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 1021) wichtig, der die Angaben von Street bestätigte, dass an Platin eine viel geringere Chromatreduktion erfolgt, als an Quecksilber.

Oechsner de Coninck und Camo (Bull. acad. roy. belge 1901. 321) erhielten bei der Elektrolyse von Urannitratlösungen mit starken Strömen schwarzes, pyrophorisches Suboxyd, welches freiwillig in Sesquioxydhydrat überging, mit schwächeren Strömen das grün-gelbe Hydrat U_2O_3, $2H_2O$ und das orangefarbene U_2O_3, H_2O. Beim Elektrolysiren mit Strömen von 1 Amp. (D ?) fand Bildung des Oxyds U_4O_5 statt, welches im Gegensatz zum Suboxyd sehr beständig ist. In salpetersaurer Lösung findet keine Abscheidung statt. — Uranamalgam hat Ferrée erhalten (Bull. soc. chim. Paris **3**. 25. 622). — Nach den schönen Untersuchungen Haber's und Pick's über die elektrolytische Bildung der Ferrate und Ferrite (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 713 u. 724) gestaltet sich die Ferraterzeugung mit Gusseisenanoden zu einer äusserst einfachen und eleganten Operation, die auf Grund der intensiven oxydirenden Eigenschaften dieses Körpers technisch bedeutungsvoll werden dürfte. Kaufmann hat (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 733) die früher nur von Haber (Grundriss 504) erwähnte auffällige Lösung einer Eisenkathode in Ammoniumnitrat bei kleiner Stromdichte näher untersucht und erklärt und beim Erhitzen dieser Lösung ein neues magnetisches Eisenoxyduloxyd, $2\,Fe_2O$, $3\,FeO_3$ erhalten. Es ist im Gegensatz zu dem gebräuchlichen Fe_3O_4 tiefschwarz und als vorzügliche Buchdruckfarbe zu verwenden. Die Erzeugung der neuen Verbindung im Grossen hat E. de Haën in List vor Hannover übernommen (s. auch S. 316 und 298).

Hüttcher (Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**. 81) erhielt durch elektrolytisch entwickeltes Chlor oder Hypochlorit im Anodenraum aus Kobaltsulfatlösungen nur CO_2O_3, dagegen keine Oxyde mit höherem Sauerstoffgehalt, wie beim Fällen mit Persulfatlösungen, wobei aus CO_2O_3 und CO_2 bestehende Niederschläge wechselnder Zusammensetzung entstanden.

Kalium- und Calciumpermanganat wird ausser den in den früheren Jahrgängen erwähnten Fabriken elektrolytisch in grossen Quantitäten von der Chemischen Fabrik Elektron in Griesheim, dem

Aussiger Verein und der Société Electro-chimique in St. Michel, von letzterer durch elektrolytische Oxydation einer Manganatlösung hergestellt. — Siehe ferner Fr. Bayer & Co. unter Ozon.

Griner benutzt Anoden aus Mangancarbid in etwa 36° Bé. Natronlauge. Diaphragma, Eisenblechkathode. — Wenn die Anodenlauge auf 200 g Natriumpermanganat pro Liter angereichert ist, so entfernt man zunächst den beigemengten Ueberschuss von Alkali durch Verdünnung der Kathodenlauge, in welche jetzt bei Fortsetzung der Elektrolyse der Ueberschuss an Natron hineinwandert, während im Anodenraume eine fast reine Permanganatlösung zurückbleibt. Geringe Mengen Eisen etc. in der Anode sind unschädlich. — Nach Griner's Angaben verbrennt der Kohlenstoff direkt zu Kohlensäure, die Permanganatlösung enthält also auch Karbonat. — Mit schwächeren Aetznatronlösungen sollen die Ausbeuten schlechter sein. (D. R. P. Nr. 125066 vom 5. Juli 1900, Franz. Pat. Nr. 300951. Nach diesem soll auch eine Manganborid oder -silicidanode verwandt und der Elektrolyt ständig gekühlt werden.) Da Mangancarbid bequem und billig dargestellt werden kann, so wird das Verfahren vermuthlich technische Bedeutung gewinnen.

Carbide.

Allgemeines. — Berthelot (Acad. des Sc. vom 11. Februar 1901) hat eine Arbeit „Ueber die Erzeugung von Kohlenwasserstoffen durch Metallcarbide“ veröffentlicht, welche für die Klassifikation der Carbide wichtig ist.

Eine sehr brauchbare Zusammenstellung des über die Carbide Bekannten, wennschon mehrfach ohne Berücksichtigung der Resultate deutscher und englischer Forscher giebt Minet in seinem Traité théorique et pratique d'Electro-Metallurgie (Paris 1901). Wir reproduziren die dort auf S. 457 angegebene Tabelle umstehend.

Die angegebenen Stromverhältnisse beziehen sich auf Beschickungsmengen von je 100 g auf je 300 Amp. Der Versuch mit Urancarbid wurde mit 800 g Beschickung vorgenommen.

Hutton giebt eine ziemlich unvollkommene Zusammenstellung der weniger bekannten Carbide, Boride und Silicide (Electrochemist 1901. 4).

Calciumcarbid.

I. Produktion und Konsum. — Wir empfehlen Interessenten an erster Stelle die Lektüre eines Artikels von K. Böhm in Rothwell's mustergültigem Jahrbuch: The Mineral Industry (New York 1901, S. 63 ff.).

Carbid	Formel	Spez. Gewicht bei 18°	Entwickelt mit Wasser	Stromverhältnisse bei der Bildung		
				Strom	Spannung	durch Min.
Lithium	C_2Li	1,65	reines Acetylen	350 950	50 50	12 4
Calcium	C_2Ca	2,22	reines Acetylen	350	70	15
Strontium	C_2Sr	3,19	reines Acetylen	350	70	20
Barium	C_2Ba	3,75	reines Acetylen	350	70	20
Yttrium	C_2Y	4,13	Acetylen 71,75 Aethylen 4,75 Wasserstoff 4,75 Methan 8,75	900	50	6
Cerium	C_2Ce	5,23	Acetylen 76 Aethylen 4 Methan 20	300 900	60 50	10 3
Lanthan	C_2La	5,02	Acetylen 71 Aethylen 1,50 Methan 27,50	358	56	12
Thorium	C_2Th	8,96	Acetylen 47,75 Aethylen 5,75 Wasserstoff 17,0 Methan 29,5	900	50	4
Mangan	CMn_3	6,89	Wasserstoff 49 Methan 51	250 900	50 50	5 sekundenweise
Uran	C_3Ur_2	11,28	Acethylen 0,50 Aethylen 6,0 Wasserstoff 14,25 Methan 79,25	900	50	10
Aluminium	C_3Al_4	2,36	reines Methan	300	65	6
Beryllium	CBe_2	1,9	reines Methan	950	45	10

Die Union Carbid Company, der Hauptproduzent von Carbid in den Vereinigten Staaten, konsumirt 10000 Pferdekräfte, d. i. $^1/_5$ der an den Niagara Fällen zur Zeit disponiblen elektrischen Kraft.[1] Von den übrigen 40000 Pferdekräften werden noch 23200 zu elektrolytischen und elektrischen Schmelzprozessen verwandt (Electrochemist 1901, S. 190 nach Cassier's Magazin). Es benutzen u. a.:

Electrical Lead Reduction Company . . .	500 Pferdekräfte
Acheson International Grafite Company . .	1000 „

1) Dem widersprechen die Angaben im l'Electricien 21, S. 297, wo angegeben ist, dass diese Gesellschaft an den Niagarafällen mit 2500 PS. täglich 8—10 t und in ihrer zweiten Fabrik in Marie (Michigan) mit 5000 PS. 20—30 t erzeugt. Der Preis pro Tonne beträgt 280 Mark. Siehe auch Norden, Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1068, welcher den Kraftverbrauch dieser Gesellschaft auf 15000 PS. angiebt.

Pittsburg Reduction Company	5000	Pferdekräfte
Carborundum Company	2000	„
Mathieson Alkali Works (Castner)	2400	„
Niagara Electrochemical Company	500	„
Ampere „ „	300	„
Oldenbury „ „	1000	„
Roberts Chemical Company	500	„

Der Carbidverbrauch in den Vereinigten Staaten pro 1900 wird mit 16000 t angegeben (Acet. in W. und Ind. 4. 188).

Der Werth der letztjährigen Carbiderzeugung betrug nach Electrochemist 1901, S. 6 in Mark:

	Mark
Vereinigte Staaten	1 800 000
Frankreich	1 050 000
Italien	882 000
Schweiz	846 000
Schweden	750 000
Norwegen	734 000
Oesterreich	630 000
Deutschland	372 000
England	242 000
Russland	180 000
Spanien	150 000
Canada	50 000

Eine Tabelle über die europäischen Carbidwerke für 1900 bis 1901 bei Swan, Zeitschr. f. Elektroch. 7. 956.

Swan berichtet in einem lehrreichen Vortrage „Ueber die elektrochemische Industrie“ (vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 7. 952), dass neuerdings eine grosse Zahl von Carbidfabriken ihre Wasserkraft unbenutzt verrinnen lassen, oder sie zu Arbeiten benutzen, welche geringen Nutzen abwerfen. — Das ist im letzten Jahre von den Tageszeitungen und Fachzeitschriften hundertmal wiederholt worden, aber nur in ganz vereinzelten Fällen ist die Ursache des Niederschlages der Carbidindustrie mit klaren Worten angegeben. Die Produktion hatte schon 1900 den Bedarf um das Mehrfache überholt. Swan selbst hat mit einer Umfrage an die europäischen Carbidwerke, von welchen 26 antworteten, festgestellt, dass diese der Carbidindustrie 108000 Pferdekräfte widmeten, wovon 107000 mit Wasser, 1000 mit Dampf erzeugt wurden (Acetylen in Wiss. und Ind. 4. 459). Zu einem ähnlichen Ergebniss kommt Landmann (Zeitschr. f. angew.

Chem.). Er nimmt an, dass mit den verwendbaren 120000 Pferdekräften jährlich ebensoviel Tonnen Carbid erzeugt werden können, während nur etwa ein Drittel davon verbraucht wird. Anderen Nachrichten zufolge beläuft sich die jährliche Produktion in Deutschland, der Schweiz, Frankreich, Osterreich, Italien, Schweden und Norwegen auf ungefähr 75000 t, während nur 11—12000 verbraucht werden sollen (vgl. auch Electrochem. 1901, S. 42). Auch diese Zahl ist, wie wir von wohl unterrichteter Seite erfahren, noch zu hoch gegriffen, und damit erweisen sich auch die von Carbo (Acetylen in Wiss. und Ind. 4. 202) für den deutschen Konsum angegebenen Zahlen mit 10000 t, wovon 5000 allein auf die Eisenbahnbeleuchtung entfallen, als zu optimistisch. — Die Einfuhr nach Deutschland betrug (ebenda 414) im Jahre 1900 7680 t im Werthe von 2,5 Millionen Mark gegen 6374 mit 2,2 Millionen im Jahre 1899. Die Produktion dieser Einfuhr vertheilt sich wie folgt:

Schweiz	2344 t
Norwegen	1315 „
Schweden	1515 „
Oesterreich-Ungarn	1849 „
Vereinigte Staaten	140 „
Verschiedene Länder	515 „

Wenn man berücksichtigt, dass die Produktion in Deutschland selbst nur eine geringfügige ist, so ergiebt sich in der That, dass die oben angeführte Verbrauchsziffer von 11000 t kaum erreicht werden konnte. Ueber andere Ursachen des Niederganges der Carbidindustrie s. a. Rossel (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 885).

Um nur ein Beispiel zu geben, wie urtheilslos Nachrichten über diese Industrie gegeben und aufgenommen werden, sei erwähnt, dass im Dezember 1901 in verschiedenen elektrotechnischen Zeitschriften angegeben wurde, in Oesterreich-Ungarn allein würden 80000 Pferdestärken zur Carbidfabrikation verwandt. Das geschah zu einer Zeit, in welcher bereits bekannt war, dass das Meraner Werk die Fabrikation reduzirt bezw. eingestellt hatte, obwohl es seine Kraft unter relativ günstigen Bedingungen, nämlich zum Preise von Mark 40 pro Pferdekraftjahr, von den Etschwerken beziehen konnte. Man vergleiche hierzu auch L'ind. él. chim. 1901, S. 28, an welcher Stelle die Produktion Deutschlands allein mit 10000 t angegeben ist, sowie ebenda S. 12, wonach die Produktion Italiens einmal auf 12000, ein anderes Mal auf 25000 t geschätzt wird; ferner Zeitschr. f. Elektroch. 7. 530. — Nachdem durch scharfe Konkurrenz und Ueberproduktion der Preis pro kg von 40 auf 18 Pf. gesunken war, hat ein

Syndikat, welchem die Mehrzahl der europäischen Fabriken angehört, den Preis wieder erheblich gesteigert. Dasselbe lief am 1. September ab und ist am 1. Dezember 1901 erneuert worden (Acet. in Wiss. und Ind. **4**. 458). Es umfasst alle leistungsfähigen Werke in Norwegen, Schweden, Deutschland, Oesterreich und der Schweiz und firmirt: Carbidverkaufsstelle, G. m. b. H. Nürnberg. Das Stammkapital beträgt Mark 150000. — Wie unklar die Verhältnisse auf dem Carbidmarkte trotz des Syndikates liegen, ist aus folgenden Mittheilungen des vorzüglich unterrichteten Blattes „Acetylen in Wissenschaft und Industrie" zu ersehen (**4**. 458): „Die hohen Verkaufspreise, welche das Syndikat gefordert hat (Mark 33—35 pro $^0/_0$ kg an den Lagerplätzen des Binnenlandes), müssen bis auf Weiteres schon deshalb bewilligt werden, weil noch immer solcher Carbidmangel herrscht, dass es schwer ist, den nöthigsten Bedarf zu decken, ja dass sogar noch kürzlich eine ganze Reihe von Centralen mehrere Tage ohne Gas war (!). Niemand will bei derartig hohen Preisen abschliessen. Das wird sich nicht eher ändern, ehe nicht das neue Syndikat nachgiebt, oder der deutsche Markt mit Carbid von Werken, die dem Syndikat nicht angehören, derartig überschwemmt wird, dass die gesammten Carbidwerke des Syndikates die Produktion auf Jahr und Tag einstellen können, soweit es sich um die Versorgung des deutschen Marktes handelt."

Die angeblich noch grossen Vorräthe der Werke einerseits, die hohen Preise andererseits, drittens die Theilnahmlosigkeit der Outsiders bei der für sie offenbar günstigen Marktlage — das sind Dinge, die schlecht zusammenpassen und sich mit mangelndem Bedarfe allein nicht erklären lassen. Als sehr wesentliche Ursache spielt vielmehr mit, dass es ganz und gar nicht leicht und billig ist, Carbid von der guten Qualität zu erzeugen, welche für eine umfangreiche Ausbreitung der Acetylenbeleuchtung unerlässlich ist. Man vergleiche Ac. in W. und I. **4**. 184: Nach Mittheilung des deutschen Acetylen-Vereines entwickeln von dem auf dem Kontinente erzeugten Carbid:

36 % weniger als 285 l Gas,
52 % zwischen 285 und 290 l,
8 % „ 290 „ 300 l und nur
4 % mehr als 300 l

und, wie die Erfahrung zeigt, wachsen im Allgemeinen die Verunreinigungen des Acetylens mit sinkender Gasausbeute. Nicht alle der in die Praxis eingeführten Oefen gestatten gleichmässige Waare herzustellen, und auch in einem guten Ofen kann man mit unreinem Rohmaterial nur ein minderwerthiges Fabrikat erzeugen. Ein bekannter Fachmann der Carbidindustrie versichert uns, dass er

trotz günstigster Lage seiner Fabrik immer die grössten Schwierigkeiten gehabt habe, sich genügend reine Materialien zu beschaffen, und es ist eine wenn auch nur wenig bekannte Thatsache, dass eine der grössten und ältesten Carbidfabriken Europas aus ökonomischen Rücksichten nicht im Stande ist, ihre ganze Produktion vertragsmässig mit der garantirten hohen Gasausbeute zu liefern und vorzieht, einen grossen Theil minderwerthig und dem entsprechend zu niedrigen Preisen abzugeben. — Einen glücklichen Ausnahmezustand inmitten des allgemeinen Tiefstandes hat die Neuhausener Fabrik für sich geschaffen. Sie ist noch für Jahre durch kontraktliche Lieferungen für die deutschen Eisenbahnen mit einem Abnehmer versorgt, der gut und prompt zahlt. (S. auch Rossel, Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 885.)

Ueber die Carbid- und Acetylenindustrie im Auslande s. Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 530, Acet. in Wiss. und Ind. **3.** Heft 22 und 24, sowie **4.** Heft 2, über die der Schweiz Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 122 und Electrochemist 1901, S. 45. Das Werk in Laufen hat mit Verlust gearbeitet; die Ruhrcarbidwerke produziren jetzt Holzstoff (London El. Rev. 1901, II. S. 951). Die Fabrik von Sarpsfos beschreibt Acet. in Wiss. und Ind. **4.** 456. Ueber die norwegische Fabrikation berichtet Krefting (Chem. Ind. **23.** 121). Die Fabrica italiana di carburi e derivati hat diejenige der Societa italiana dei forni elettrici in Foligno, welche mit ungünstigem Resultate arbeitete, käuflich erworben (London El. Rev. 1901, II. S. 951). Ueber italienische Carbidwerke s. a. El. World, **37.** 135. Nach Hofding (Chem. Ztg. 1901, S. 362) bestehen in Russland zwei Carbidwerke, das eine in Russisch-Polen, dass andere in Finnland am Imstra; ein drittes wird in Serdobol gebaut (vergl. Jahrb. **7.** 418). Ueber die argentinischen Werke s. Chem. Ztg. 1901, S. 622 und Acet. in Wiss. und Ind. **4.** 416. Ueber die Fabrik der Union Carbid Co. an den Niagarafällen und in Marie (Michigan) berichtet Krull (Elektroch. Zeitschr. **8.** 244) und Chandler (L'Electricien 1901, II. Serie Bd. 22, S. 298) desgleichen über die canadischen Fabriken. In Australien bei Adelaide ist die Errichtung einer Fabrik in Aussicht genommen. Die Schweizer Carbidindustrie behandelt Lunge in einem Werk: „Zur Geschichte der Entstehung und Entwicklung der chemischen Industrien in der Schweiz“ (Zürich, Orell Füssli, 1901). Der Ruf absoluter Zuverlässigkeit, welchen die Angaben Lunge's stets geniessen, macht sie uns hier besonders werthvoll: In Neuhausen werden zur Carbidindustrie 2000 — 2500 Pferdekraft, in Luterbach wurden 600, in Vernier (Fabrik der Volta) 2000, in Lonza 7500, in Flums 3000 (s. Elektrotech. Zeitschr. 1901, S. 914), in Thusis 3000 (dort ist jetzt angeblich mit der Aluminiumfabrikation begonnen worden;

vgl. London El. Rev. 1901, II. S. 951), in Vernayaz 900 benutzt. Fabriken befinden sich ferner in Gurtnellen und Hagneck bei Nidau. Mehrere derselben sind bereits eingegangen, von anderen erscheint es ungewiss, ob sie mehr als versuchsweise in Betrieb gekommen sind. (Vgl. hierzu Jahrb. **7.** 419.) Die Produktionsfähigkeit aller dieser Fabriken kann zusammen auf 15000 elektrische Pferdestärken oder die gleiche Zahl Tonnen Carbid (80 %) angenommen werden), was der Garantie der Ofenkonstrukteure, nämlich nur 4 kg pro Kilowatttag entspricht. (Die wirkliche Produktion soll 1900 ohne Einrechnung von Neuhausen 8000 t betragen haben. Die Mehrzahl der Fabriken arbeitet mit Wechselstrom; in Neuhausen sollen beide Systeme benutzt werden. Der Verbrauch in der Schweiz betrug 1900 600—800 t. Vor der Krisis beschäftigte diese Industrie 300 Arbeiter. Ueber die Schweizer Produktion pro 1900 vgl. auch L'ind. électrochim. **4.** 96.

II. Darstellung. — A. Allgemeines. — Haber giebt eine vortreffliche Uebersicht über die auf der Pariser Ausstellung zur Schau gebrachten Ergebnisse der Carbidindustrie (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Heft 8 und 9; s. a. Elektrochemist 1901, S. 10). Er beschreibt die Oefen der Société des carbures métalliques (Patente Bullier) und der Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux.

A. Bullier: für 3000 Amp. Belastung. Ausbeute 3½—4 kg Carbid pro Pferdekrafttag. Erforderliche Beschickung pro Tonne Carbid 1500—1700 kg, und zwar etwas Kalküberschuss über die theoretische Relation 56 Kalk, 36 Kohlenstoff, da dieser den Schmelzpunkt des Carbides herabdrückt und das Ablaufen des Schmelzgutes begünstigt. Die Firma erzeugt täglich in 18 Oefen für je 6000 Amp. 20—22 t Carbid.

B. Gin und Leleux (s. auch Jahrb. f. Acet. und Carb. **1.** 35; Zeitschr. f. Elektroch. **6.** 208; Journ. d. l'Electrol. IX, S. 9): für 8000 Amp.-Belastung. Im Betriebe wurde ein 75 pferdiger Modellofen vorgeführt, der mit 42 Volt Wechselstromspannung und als Lichtbogenofen arbeitete. In den grösseren Oefen ist die Lichtbogenerhitzung angeblich vermieden, und das entstehende Carbid dient als Erhitzungswiderstand. Da aber auch diese mit 29—40 Volt betrieben werden, so ist anzunehmen, dass der Lichtbogen auch hier eine Rolle spielt.

Im Prinzip ist, wie Haber bemerkt, die Widerstanderhitzung die ideale. Denn da bei ihr die Regulirung der Stromstärke jeden willkürlichen Zustand der Wärmeentwicklung festzuhalten erlaubt, lässt sich Ueberhitzung vermeiden und die dem Prozess günstigste Temperatur dauernd aufrecht erhalten. Der Lichtbogen hingegen

bedingt Temperaturen, welche das Carbid nicht ohne Dissociation zu ertragen vermag. Er hat lediglich den Vortheil, dass diese enorme Temperatur eng lokalisirt ist, weil die Wärmeentwicklung sich wesentlich auf die Bogenzone beschränkt. Dieser Vortheil wird bei kontinuirlichen Oefen sehr wichtig, weil es an technischen Ofenmaterialien fehlt, die bei der Bildungstemperatur des Carbids gleichzeitig unschmelzbar und nicht leitend sind. Der Mangel solcher Stoffe nöthigt dazu, dafür zu sorgen, dass die Ofenwände gegen das schmelzflüssige Carbid durch eine Schicht unveränderter Beschickung geschützt bleiben, was bei dem Lichtbogenofen mit seiner lokalisirten Wärmeproduktion leichter zu erfüllen ist als bei Widerstandsöfen, welche das Carbid als Erhitzungswiderstand benutzen. Auch sind Wärmeverluste in den Stromzuführungen und Erglühen der oberen Elektrode beim Kurzschlussofen schwer zu vermeiden.

Das Beschickungsverhältniss des Ofens von Gin und Leleux weist einen recht erheblichen Kalküberschuss auf: 66 Theile Kalk, 34 Theile Kohle. Die Leichtflüssigkeit wächst dadurch, wie erwähnt, auf Kosten der Reinheit des Produktes. Auch ist bekannt, dass die mit starkem Kalküberschuss hergestellten Carbide eine günstigere Relation zwischen Kraftverbrauch und Acetylenausbeute erreichen lassen, als möglichst reines Carbid. Nach den Angaben der Firma werden 4,5 kg Carbid von mehr als 300 l Acetylenausbeute (bei 15° C.) pro Pferdekrafttag erreicht, während 1560 kg Beschickung pro Tonne Carbid verbraucht werden.

Auch Borchers beschreibt (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 235) die Rolle des Calciumcarbides auf der Pariser Ausstellung in einer ausführlichen, mit instruktiven Abbildungen ausgestatteten Abhandlung, auf die wir hier verweisen müssen. Ebenso Quincke (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 224; s. a. Electrochemist 1901, S. 10).

Wie ungleichmässig Carbid derselben Erzeugungsstelle, ja derselben Beschickung, ausfallen kann, zeigt eine Bemerkung von v. Cederkreutz (Acet. in Wiss. und Ind. 4. 52): Das Handelscarbid ist immer sehr ungleichmässig. Ein Carbidblock, der zerschlagen wird, zeigt selten einen regelmässigen Bruch. Im unteren Theile des Blockes ist die Waare öfter dichter und etwas röthlich. Die Hauptmasse ist gröber krystallinisch, zeigt oft schöne Krystalle und im oberen Theile des Blockes ist das Material oft porös und von niedriger Qualität. Auch das gegossene Carbid zeigt Unregelmässigkeiten.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Carbidausbeute und die verschiedenen Ofensysteme berichtet Grauer. (Acet. in Wiss.

und Ind. 4. 221; vgl. Jahrb. 7. 531). Jetzt ist Grauer's Ofen auch in Oesterreich Nr. 3230 von 1900, sowie in der Schweiz Nr. 19897 patentirt.) Er hat durch seine Versuche bestätigt, dass sich als höchste Ausbeute 7,2 kg pro Kilowatttag erreichen lassen, wenn folgende Bedingungen berücksichtigt werden: 1. das Einbringen des Rohmateriales muss kontinuirlich und gleichmässig sein, wobei Grauer's Lichtbogenofen mit hohler oberer Elektrode zur Anwendung gelangt. 2. Das eingebrachte Material wird auf dem Kohleteller (d. i. die untere Elektrode) durch kreisförmig schleifende Bewegung desselben vertheilt und so zwangsläufig der Einwirkung des Lichtbogens ausgesetzt. 3. Die Entfernung der Elektroden muss passend und kontinuirlich genau regulirt werden. Kommt in Grauer's Ofen einmal für einen Augenblick keine frische Beschickung in den Lichtbogen, so tritt sofort Zersetzung des bereits gebildeten Carbides durch Ueberhitzung ein. Andererseits kann man die Zuführung von Rohmischung so lange steigern, bis die Carbidbildung durch Temperaturerniedrigung mangels Schmelz- und Leitungsfähigkeit aufhören würde. Es resultirt bei richtigem Arbeiten ein ganz klein-krystallinisches Produkt von grösster Reinheit, das natürlich nicht zum Abstechen kommt, sondern als Kuchen aus dem Ofen gehoben wird. Diese guten Resultate sind nur mit sehr geschultem, zuverlässigem Personal zu erreichen. — Allgemeines über die Carbidfabrikation s. bei Leon y Nunnez, Energia elletrica 4. 288.

Für Frankreich ist die Carbidfabrikation (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 530; Acet. in Wiss. und Ind. 4. 141) durch das Urtheil des Appellhofes, welcher das Franz. Pat. Nr. 236160 für rechtsgültig erklärte, der Société des carbures métalliques (Bullier) und ihren Licenzträgern bis 1908 monopolisirt. Das sehr lehrreiche Urtheil des Obergerichtes erörtert die Arbeiten von Travers, der 1893 Natrium mit Chlorcalcium und Kohle hoch erhitzte, wobei Kochsalz, Cyannatrium und Calciumcarbid entstand. In Wilsons Patenten vom 8. September 1892 und 21. Februar 1893 (Nr. 492377) konnte der Richter infolge ihrer Ungenauigkeit und mangelnden Uebereinstimmung keinen Beweis der Identität mit dem Patente Bullier's erblicken. In der That beschreibt Wilson's Patent weder das Calciumcarbid noch das Verfahren zu seiner Herstellung, und es ergiebt sich auch aus den fremdländischen Wilson'schen Patenten vom Jahre 1894 und 1895, dass er später als Bullier gearbeitet hat. Unzweifelhaft hat Bullier zuerst Kohle und Kalk in dem der Formel CaC_2 entsprechenden Verhältnisse gemischt und ein Produkt erlangt, welches charakterisirt ist durch seine Flüssigkeit im Augenblicke

seiner Bildung, hierauf krystallisirt, alsdann sich als eine kompakte, homogene, feste, fast ausschliesslich aus Calciumcarbid CaC_2 bestehende Masse darstellt. — Die Kläger waren die Société des forces motrices und die Compagnie française des carbures de calcium, die Beklagten L. Bullier und die Société des carbures métalliques. (In Deutschland ist das Bullier-Patent 1899 für ungültig erklärt worden.) Anlässlich dieses endgültigen Urtheils veröffentlicht die Revue générale de Chimie ausführliche Gutachten von 6 französischen und 3 deutschen Gelehrten über die Frage der Entdeckung des Calciumcarbidverfahrens. Einen guten Auszug aus diesen bringt Acet. in Wiss. u. Ind. **4.** 244 und 362: Maquenne (Bullier), Fleurant (Bullier und Moissan), Bertrand (Bullier und Moissan), Lindet (reines Carbid ist noch nicht dargestellt), Verneuil (Bullier), Etard (Bullier), Ostwald (Bullier), Borchers (Bullier) und von Knorre. (In der Klammer steht der Name des durch das Gutachten begünstigten Erfinders.)

Julius Ephraim hat eine Studie über die Acetylen und Calciumcarbidindustrie vom patentrechtlichen Standpunkte veröffentlicht (Marhold, Halle a. S. 1901).

Ueber die elektricitätslose Carbiddarstellung hat Borchers im Jahrb. **7.** 422 (vgl. Acet. in Wiss. und Ind. **4.** 122) Andeutungen gemacht. Seitdem sind vertrauenswerthe Mittheilungen nicht mehr publizirt worden. An den Bestrebungen zur Verwirklichung dieses Problemes sind betheiligt die Brennöfenbauanstalt in Hamburg und die Rommenhöller'schen Kohlensäurewerke, A.-G. in Berlin (s. Timm, Acet. in Wiss. u. Ind. **4.** 164). Sie hoffen den Carbidpreis auf Mark 65 pro Tonne ermässigen zu können. — Bilbie und Wanklyn (Engl. Pat. Nr. 8311 von 1899) beschreiben einen hierher gehörigen Apparat. Durch ein vertikales Rohr wird Sauerstoff in eine event. mit Theer getränkte, brennende Kalk-Kohlemischung, welche sich in einem cylinderförmigen, mit Kalk ausgefütterten Ofen befindet, eingeblasen (s. auch Wollaston unter Magnesiumcarbid).

Nach Predon (Zeitschr. f. Calciumfabrikation und London El. Rev. vom 20. September 1901) ist es erheblich vortheilhafter, Wechselstrom als Gleichstrom zu verwenden. Letzterer verlangt sehr sorgfältige Mischung der Rohmaterialien und ergiebt ein kompaktes, nur schwer zu zerkleinerndes Produkt, welches in Bezug auf die Gasausbeute um 15—20 l per kg hinter dem mit Wechselstrom erzeugten Carbid zurückbleibt. Auch das Union-Carbidwerk (s. w. o.) arbeitet mit Wechselstrom von 25 Sekundenwechseln bei 110 Volt in Oefen von 200 PS. Einzelkonsum.

B. Neue Verfahren. — Baker (Engl. Pat. Nr. 1810 von 1900 und D.R.P. Nr. 126492 vom 1. Februar 1900) stellt Calciumcarbid neben Metallverbindungen, z. B. Ferrobor, Nickelbor, Chrombor oder Wolframbor, welche zum Legieren mit Stahl etc. geeignet sind, dar, indem er Calciumborat mit Kohle und dem Metall, dessen Borid gewonnen werden soll, so hoch erhitzt, dass das Calciumborat reduzirt wird, wobei sich Calciumcarbid, das Borid und Kohlenoxyd bildet.

Die Continentale Hochofengasgesellschaft G. m. b. H. ändert in einem Zusatzpatente zu Nicolai's D.R.P. Nr. 108074 (Jahrb. 5. 323) dessen Verfahren ab (D.R.P. Nr. 127311 vom 22. März 1901). Der Schmelzprozess des Schmelzgutes in der Transportvorrichtung wird jetzt unter Luftabschluss vorgenommen. Dabei kann die obere Elektrode durch einen oberhalb der Transportvorrichtung angeordneten Ofen geführt werden und der letztere als Fülltrichter zum Vollfüllen der Transportvorrichtung mit dem Schmelzgute ausgebildet sein.

Diesler (D.R.P. Nr. 125209 vom 20. August 1898) empfiehlt, die Carbidreaktion in geschlossenen Gefässen vorzunehmen, um die Carbidbildung durch den entstehenden Gasdruck zu befördern. Die Gefässe werden vortheilhaft evakuirt und sodann unter Kohlensäuredruck gesetzt, oder man mischt 18 Theile Marmor (statt Kalk) mit 7 Theilen Kohle, um durch Abspaltung von Kohlensäure bei der Reaktion im geschlossenen Gefässe einen Gasdruck zu erhalten. Zur Umsetzung von einem Kubikmeter des Kalk-Kohlegemisches sollen dann 500 Amp. bei 50 Volt durch 6 Stunden genügen, wobei die Temperatur nicht über 1600° ansteigt. — Diesler's Angaben klingen ganz unglaubwürdig. (Vgl. die neueren Arbeiten von Rothmund.)

Doolittle hatte, um die zur Carbidbildung erforderliche Temperatur von etwa 1775° zu erreichen, schon (im Am. Pat. Nr. 656599) eine sonderbare Vorrichtung zum Patent angemeldet, an welcher er im Am. Pat. Nr. 656600 Verbesserungen angebracht hat. Das Schmelzgemisch fällt aus einem Trichter durch ein Rohr, in welchem es durch eine Gebläseflamme so weit vorgewärmt wird, dass es bei der jetzt folgenden Passage durch eine Reihe von Lichtbögen die angegebene Temperatur eben erreicht. Das geschmolzene Carbid soll sodann durch einen untergestellten, siebartig perforirten Stein hindurchlaufen und so noch in flüssigem Zustande zerkleinert werden. Eigenthümlich sind auch des Erfinders Ansichten über die Reihenfolge der Reaktionen: In der stickstoffhaltigen Gebläseflamme bilden sich Cyan und Acetylen, aus diesen und dem gleichzeitig reagirenden

Kalk Calciumcyanid, welches in der Lichtbogenzone in Carbid übergeht! Gegenüber den gebräuchlichen Verfahren soll viel Energie gespart werden.

Fröhlich beschreibt im Am. Pat. Nr. 685717 einen beachtenswerthen elektrischen Ofen zur Carbiddarstellung (s. u. Oefen).

Horry's (Am. Pat. Nr. 656156) Apparat zeichnet sich durch eine automatisch wirkende Regulirungsvorrichtung aus. Der verticale, cylindrische Ofen, in welchem von oben her 2 stabförmige, parallel angeordnete Elektroden eingeführt sind, steht auf einer nach oben und unten durch Zahn und Trieb verschiebbaren Scheibe. Hat sich eine gewisse Menge Carbid auf dem Ofenboden angesammelt, so steigt bei dem abfallenden Widerstande die Stromstärke. In diesem Augenblicke verschiebt ein durch die bekannten Zwischenglieder in Rotation versetzter Motor den Ofen nach unten, während die Elektroden feststehen, bis letztere aus dem Bereich des fertigen Carbides herausgekommen sind u. s. f. Der ganze Apparat ist von einem Rohr umgeben, durch welches frische Beschickung nachsinkt, ist also gegen die Atmosphäre abgeschlossen und hat demnach nicht durch die Flamme des brennenden Kohlenoxydes an den Stellen (Elektroden etc.) zu leiden, welche bei den gebräuchlichen Oefen immer gefährdet sind. Identisch mit Knapp, Carbidofen (Franz. Pat. Nr. 290731; vgl. L'ind. él. chim. **5**. 50).

Hewes (Am. Pat. Nr. 651167) beschreibt eine Vorrichtung, um die horizontal und parallel gelagerten, durch Zahn und Trieb verschiebbaren, vom Schmelzgemisch umgebenen Elektroden seines Ofens mit der fortschreitenden Carbidbildung aus demselben allmählich herausziehen zu können.

Morehead (Am. Pat. Nr. 664333 und 664334) beschreibt ebenfalls eine Vorrichtung zum Schutze der Ofentheile. Sie besteht aus einem über den Ofen gestülpten Hut, unter welchem sich die reduzirenden Gase ansammeln können, und ist mit Horry's und Knapp's Apparat fast identisch.

Maxim (Am. Pat. Nr. 683962) beschreibt eine andere angebliche Verbesserung an Carbidöfen. Das Schmelzgemisch wird der Lichtbogenzone durch eine horizontale, archimedische Schraube zugeführt und das fertige Carbid durch nachrückende Beschickung kontinuirlich verdrängt. Der Ofen selbst besteht aus einem rotirenden, feuerbeständigen, durch Lichtbögen von aussen her geheizten Rohr, welches sich so rasch dreht, dass das Carbid stets als konzentrisches flüssiges Rohr dem Innenrand des Ofens anliegt. Die Idee und die konstruktive Ausführung zeugen davon, dass diese sonderbare Erfindung nur auf dem Papier gemacht worden ist.

Leede hat bereits (vgl. Jahrb. 7. 411; ähnlich Landin im D. R. P. Nr. 104568) vorgeschlagen, das Kohle-Kalkgemisch durch ein verkoktes Kalk-Pechgemisch zu ersetzen. Hulin will jetzt (Franz. Pat. Nr. 293712) Kalk mit gut verkokbarer Kohle mengen und vor der elektrischen Erhitzung bis zum Entweichen aller flüchtigen Bestandtheile verkoken.

Macé's Verfahren zur Darstellung von manganhaltigem Carbid ist in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 412 kurz kritisirt. Beschreibungen siehe Chem. Ztg. 1900, S. 848, sowie L'ind. électr.-chim. 5. 49 und 60. Fast identisch mit diesem ist Hewes' Verfahren (siehe ebenda 51 und Electr. World 37. 1115).

Nicolai (siehe Jahrb. 5. 323) hat jetzt auch das D. R. P. Nr. 108074 vom 17. März 1898 erhalten. (S. S. 459).

Parker benutzt nach London El. Rev. 1901, II. S. 132 (vgl. Engl. Pat. Nr. 18645 von 1900) einen rotirenden Kohlecylinder als negative und einen in ihm befindlichen prismatischen Kohlenstab als positive Elektrode bei der Carbiddarstellung. Die Rotation soll bewirken, dass alle Theile des Kohle-Kalkgemisches gleichmässig der Reaktionstemperatur unterworfen werden. Das Carbid soll so schön abfliessen, dass die Elektroden eine ganze Woche ohne Erneuerung im Betrieb bleiben können. — Ueber einen Ofen zur Carbiddarstellung von Patten siehe Electr. World 37. 748.

Rathenau ist jetzt auch das Deutsche (D. R. P. Nr. 122266 vom 20. März 1899), das Oesterreichische (Nr. 2976 von 1901) und das Amerikanische (Nr. 676514) Patent auf sein im Jahrb. 7. 411 bereits beschriebenes Verfahren zur Darstellung siliciumfreien Carbides ertheilt worden.

Roberts Carbidofen (Am. Pat. Nr. 690319) siehe unter Oefen.

Zühl und Eisemann (D. R. P. Nr. 125208 vom 15. März 1900) stellen ein Carbid dar, welches phosphor- und schwefelwasserstofffreies Acetylen liefern soll. Sie fügen zu dem Kohle-Kalkgemisch eine Lösung von Salzen der Schwermetalle, z. B. des Chroms, Wolframs, Zinns und Bleis, in einem dem Schwefel und Phosphorgehalte der verwendeten Kohle entsprechenden Verhältnisse. Das soll sicherer wirken, als der im Am. Pat. Nr. 596999 zu gleichem Behufe empfohlene Zusatz von Manganverbindungen oder der Zusatz von Zinn und Blei in fein vertheilter Form zu der Schmelzmischung (D. R. P. Nr. 103367, Sebaldt).

De Vulitsch und d'Orlowsky (Engl. Pat. Nr. 21214 von 1900): Eines der tollsten Dinge, die je auf elektrochemischem Gebiete veröffentlicht worden sind. — Das Kalk-Kohlegemisch enthält

einen grossen Ueberschuss von **Kalk**, so dass die vorhandene Kohle beim Erhitzen im elektrischen Ofen nur hinreicht, „**um den Sauerstoffgehalt** einer gewissen Kalkmenge zu entfernen". Die geschmolzene, noch flüssige Masse bringt man mit einem geeigneten Kohlenwasserstoff zusammen, welcher dabei in Kohle und Wasserstoff zersetzt wird. Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Calcium zu Carbid und letzteres krystallisirt mit überschüssigem Kohlenwasserstoff aus, wird also gegen Luftfeuchtigkeit beständig (!!).[1]

Zimmermann und Prenner (Am. Pat. Nr. 651916, 675646 und 671008) machen beachtenswerthe Vorschläge für die Carbiddarstellung. Das Schmelzgemisch wird durch eine archimedische Schraube der Lichtbogenzone zugeführt, welche sich am Ende des die Transportvorrichtung abschliessenden Rohres befindet. Rohr und Lichtbogen sind horizontal nebeneinander oder vertikal übereinander angeordnet. Im letzteren Falle wird das Gemisch nach oben geschoben und gelangt am oberen Ende des Rohres in die Lichtbogenzone, wird dieser also von unten her zugeführt. Das geschmolzene Carbid rinnt dann von aussen über das Rohr in einen untergestellten Wagen.

III. Neue Verwendungsarten. — Als Reduktionsmittel ist Calciumcarbid zuerst von Dr. Hans Goldschmidt (Zeitschr. f. Elektroch. **4**. 498) empfohlen worden. Die von ihm gegründete chemische Thermoindustrie, G. m. b. H. in Essen, besitzt auch ein D. R. P. Nr. 113037 (vom 10. Febr. 1897) von Döllner zur Darstellung von Metallen und Legirungen. Döllner verwendet Carbid in derselben Weise, wie Goldschmidt Aluminium. So kann Chrom, Ferrobor (aus Eisenoxyd mit Bromsäure und Carbid) etc. hergestellt werden. Die Initialzündung erfolgt hier wie dort mit einem Aluminium-Baryumsuperoxyd-Zündkörper (vgl. auch Moissan, Jahrb. **5**. 405; Neumann, Chem. Ztg. 1900, S. 1013).

Siemens & Halske (vgl. Borchers, Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 232) haben aus Kupferoxydchlorid und Carbid Kupfer, analog Kupferlegirungen mit Nickel, Aluminium, Zinn, Zink, Mangan, Calcium, sowie Kupfersiliciumbronce dargestellt und ein D. R. P. (Nr. 121324 vom 25. Juli 1899; Franz. Pat. Nr. 294621) hierauf erhalten. S. w. u. Geelmuyden hat festgestellt, dass die meisten Pyrite, Antimonide und Sulfide sich durch Carbid reduziren lassen (Electr. World **37**. 925) und dass die flüchtigen Metalle, z. B. Zink, dabei sublimiren. Bullier

1) Wahrscheinlich ist mit dieser Erfindung eine Umgehung der alten Patente beabsichtigt, welche bezwecken, Carbid mit Petroleum etc. zu imprägniren, um die Luftbeständigkeit zu erhöhen und die Nachentwicklung zu verringern.

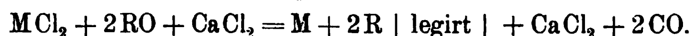
(Am. Pat. Nr. 673974) hat das Verfahren weiter ausgearbeitet und z. B. Kupfersulfid mit Carbid reduziren können. Denselben Vorgang behandelt sein D. R. P. Nr. 120969 vom 18. Nov. 1899. Das bei der Reaktion gebildete Calciumsulfid ist bei allen hier in Betracht kommenden Temperaturen beständig. 63,5 kg Kupferkies mit 72 kg gekörntem Carbid und einem Flussmittel eine Stunde lang auf helle Rothgluth erhitzt, ergeben nach dem Erstarren der Schmelze zwei scharf getrennte Schichten, deren untere aus Kupfer, deren obere aus carburirtem Eisen besteht. — Derselbe Verf. stellt Schwermetalle, bezw. deren Carbide, durch Einwirkung von Calciumcarbid auf die Halogensalze der betreffenden Metalle dar (D. R. P. Nr. 118177 vom 16. März 1899; Elektroch. Zeitschr. 8. 103). Beispielsweise tritt Reaktion ein, wenn man gepulvertes Carbid auf geschmolzenes Chlormangan einwirken lässt. Es bildet sich Mangancarbid, welches sich unter der Schmelze von Chlorcalcium absetzt. Lässt man Carbid auf Chlorzink einwirken, so destillirt das Zink ab und verbrennt dabei, wenn man nicht durch geeignete Konstruktion der Apparate die Atmosphäre fernhält. Selbstverständlich kann man auch Legirungen der Metalle durch Behandlung von Halogensalzmischungen mit Carbid gewinnen.

Im D. R. P. Nr. 126997 vom 12. Dez. 1900 benutzt Bullier Carbid zur Rückkohlung von Flusseisen. Er führt Carbid mit einem Halogensalz, z. B. $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, gemengt in das geschmolzene Eisen ein. Es entsteht Chlorcalcium und der Kohlenstoff vereinigt sich in statu nascendi mit dem Eisen.

Ausführliche Studien über die reduzirende Kraft des Calciumcarbides hat v. Kügelgen veröffentlicht (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 541). Er verweist auf die früheren Resultate von Frölich, Tarugi, Warren (hierzu siehe Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1901, S. 404) und Neumann und bespricht seine Resultate bei der Reduktion von PbO, $PbCl_2$, Gemischen beider, CuO, $CuCl_2$ und Gemischen, $CuCl_2 + ZnO$, $CuCl_2 + SnO$, $CuCl_2 + MnO$, $AgCl$, ZnO, $ZnCl_2 + ZnO$, $ZnCl_2 + CuO$, $ZnO + CuO + NiO$, HgO und Hg_2Cl_2, SnO, $ZnCl_2$, $SnCl_2 + ZnO$, $SnCl_2 + CuO$, As_2O_3, Bi_2O_3, $BiOCl_2$, CrO_3, Cr_2Cl_6, $Cr_2Cl_6 + PbO$, MoO_3, Wo_3, MnO, $MnCl_2$, $MnCl_2 + CuO$, Fe_2O_3, Fe_2Cl_6, NiO, $NiCl_2$, $NiO + NiCl_2$ und der Alkali und Erdalkalimetallsalze. Aus der umfangreichen Arbeit können hier nur einige der Schlussbemerkungen wiedergegeben werden: die Stärke der Reaktion ist viel grösser bei der Reduktion der Chloride, als bei der der Oxyde; bei ersteren pflanzt sie sich, einmal eingeleitet, von selbst fort, bei letzteren ist meist Erhitzen von aussen nothwendig. Der Verlauf

der Reduktion kann bei so niedriger Temperatur geleitet werden, dass Carbidbildung der reduzirten Metalle nicht eintritt, während Moissan bei höheren Temperaturen stets Carbide erhielt. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Carbid entstehen calciumhaltige Legirungen. Im Laboratorium lässt sich die Methode zu präparativen Zwecken, und in der Probirkunde gut verwerthen, in der Technik hängt die Ausbeute von der Reduzirbarkeit des betreffenden Oxydes durch Kohlenstoff ab. Von der grössten Bedeutung erscheint die Anwendung der Reaktion in der Legirungstechnik und bei der Raffination von Metallen (vgl. auch das Referat in Rev. gen. de Chim. pure et appl. 4. 538 mit Zusätzen des Referenten).

Das weiter oben schon erwähnte Patent der Siemens & Halske-A. G. (Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus Schwefelerzen oder Hüttenprodukten oder zur Reinigung von Rohmetallen oder zur Herstellung von Metalllegirungen) ist dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch einer Metallchlorverbindung und eines Metalloxydes oder eines Metallsauerstoffsalzes gleichzeitig mit Carbid in der Wärme behandelt wird, wobei die Mengen der Chlor- und Sauerstoffverbindungen so zu wählen sind, dass das Chlor dem Calcium und der Sauerstoff dem Kohlenstoff des Carbides annähernd entspricht. Statt der Metalloxyde können Sulfate (unter Zusatz von Kalk) oder Karbonate verwandt werden. Beispiele: 1. Sulfitische Erze werden vortheilhaft erst oxydirend, dann partiell chlorirend geröstet, und zwar in einem nach dem Prinzip des Regenerativsystems gebauten Ofen, in welchem auch die Carbidreaktion vorgenommen und der ganze Vorgang kontinuirlich gestaltet werden kann; 2. Reinigung von mit Oxyden verunreinigten Rohmetallen; 3. Darstellung von Aluminiumbronce aus Thonerde und Kupferchlorür. Reaktionen:



$$MCl_2 + 2RO + CaCl_2 = \underbrace{M + 2R} \mid \text{legirt} \mid + CaCl_2 + 2CO.$$

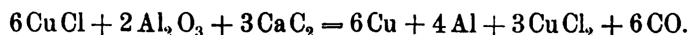


$$3MCl_2 + 2RO + CaC_2 = 3M + 2RCl_2 + CaCl_2 + 2CO.$$



$$MCl_2 + 2RSO_4 + 2CaO + CaC_2 = \underbrace{M + 2R} + CaCl_2 + 2CO$$

und die Schwefelsäure an den Kalk.

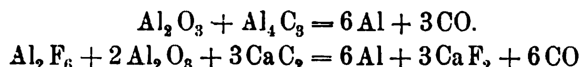


$$6CuCl + 2Al_2O_3 + 3CaC_2 = \underbrace{6Cu + 4Al} + 3CuCl_2 + 6CO.$$

Vgl. auch Frölich, Chem. Ztg. 1901, S. 418.

Nach Blackmore (Am. Pat. Nr. 675190 und Engl. Pat. Nr. 11933 von 1901) werden Metalloxyde in einer aus einem indifferenten Flussmittel gebildeten Schmelze gelöst und Metallcarbide zur Einwirkung auf die Schmelze gebracht, wobei die Metalle in freiem Zustande abgeschieden werden. Thonerde in einem Flussmittel gelöst, giebt mit Aluminiumcarbid Aluminium. Das gleiche Resultat erhält man mit

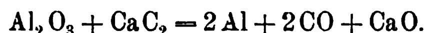
einer Mischung von Aluminiumcarbid und einem Flussmittel bei Zusatz von Thonerde. Reaktion:



$$Al_2O_3 + Al_4C_3 = 6\,Al + 3\,CO.$$
$$Al_2F_6 + 2\,Al_2O_3 + 3\,CaC_2 = 6\,Al + 3\,CaF_2 + 6\,CO$$

(siehe auch weiter unten bei Magnesiumcarbid). Aehnlich ist desselben Verf. Am. Pat. Nr. 685198: Die Verbindungen eines Metalloxydes mit Natrium (Natriumaluminat) werden mit einem Metallcarbid, welches jene zu reduziren vermag (Calciumcarbid) zusammengeschmolzen, wobei das betreffende Metall (Aluminium) frei wird.

Eine schöne Untersuchung über die Reduktion von Thonerde durch Calciumcarbid haben Tucker und Moody veröffentlicht (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 53; Journ. Soc. Chem. Ind. 1901. **20**. 970; vgl. Chem. Ztg. Rep. 1901, S. 327): 100 g Thonerde ergaben beim Erhitzen mit 112 g Kalk und 125 g Koks im elektrischen Ofen ein aluminiumhaltiges Aluminiumcarbid. Reaktion:



$$Al_2O_3 + CaC_2 = 2\,Al + 2\,CO + CaO.$$

Man darf bei etwa 150 Amp. und 70 Volt nicht länger als 15 Minuten erhitzen. Luft muss ferngehalten werden und Thonerde in beträchtlichem Ueberschuss zur theoretischen Menge stehen.

Gin (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 123) hat Carbid als Reduktionsmittel für organische Substanzen benutzt. — Vassilière, Carbid gegen die Phylloxera siehe Electrochem. 1901, S. 151.

Besson (Chem. Ztg. 1901, Rep. S. 110) empfiehlt Carbid zur Zuckersaftreinigung. Der sonderbare Vorschlag ist schon vor einigen Jahren von Rivière gemacht worden (Jahrb. 7. 501).

Craig und Paterson (Engl. Pat. Nr. 11912 von 1900) stellen Alkalicyanide aus unreinen cyanhaltigen Materialien so dar, „dass letztere mit gewissen Metallen (Na, Al, Mg, Fe, Zn) oder Carbiden oder mit Metalloxyden + Kohle oder + Carbiden erhitzt werden.“ Dabei gehen alle Cyanate und Sulfocyanide in Cyanide über. — Ueber eine ganz unmögliche Kombination der Carbid- und Cyandarstellung nach Hoyermann (Franz. Pat. Nr. 294979) berichtet Mon. scient. 1901, S. 32. Aehnlich Naef (Engl. Pat. Nr. 28880 von 1900. Siehe Electrochemist 1901, S. 78). Nach Untersuchungen von Guilbert und Dinan (London Electr. Rev. 1901, II, S. 914) bestehen die im Calciumcarbid vorkommenden Metalleinschlüsse aus Eisen und Silicium mit kleinen Mengen Aluminium, Kohlenstoff, Mangan, Calcium und Magnesium.

Auf die Neuerungen in der Erzeugung von Acetylen aus Carbid kann hier nicht eingegangen werden. Wir müssen diesbezüglich auf die Fachzeitschriften und das Jahrbuch von Altschul verweisen.

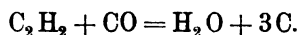
Nur auf eine Arbeit: Ueber die Ursachen der Verunreinigung des Acetylengases von Rossel (Chem. Ztg. 1901, S. 698) wollen wir besonders aufmerksam machen. Sie enthält wichtige Fingerzeige für die Konstruktion der Acetylengasentwickler. — Die Berichte der Konsuln Kehl und Muir in Stettin und Stockholm enthalten interessante Daten über die deutsche und schwedische Acetylenindustrie (El. World 1901, II. S. 818). Die Revue générale de Chimie pure et appliquée vom 6. Oktober 1901 enthält einen sehr interessanten Artikel über die Acetylenindustrie der Vereinigten Staaten.

Macalpine (Am. Pat. Nr. 686663) will eine Acetylen-Manganverbindung so gewinnen, dass er eine Lösnng oder Suspension von Verbindungen der Alkalien oder alkalischen Erden mit Acetylen behandelt, zu der Lösung eine Mangansalzlösung hinzusetzt, von neuem Acetylen einleitet und die entstandene Mangan-Acetylenverbindung abfiltrirt (?).

Ueber die Versuche von Villon zur Ueberführung von Acetylen in Aethylalkohol vgl. Electrochemist 1901, S. 42. — Coehn hat (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 681) festgestellt, dass die elektrolytische Oxydation des Acetylens innerhalb bestimmter Spannungsgebiete in alkalischer Lösung quantitativ Ameisensäure, in schwefelsaurer quantitativ Essigsäure ergiebt. An der Kathode geht es (Billitzer ebenda S. 959) in Aetylen, bei höheren Spannungen in Aethan über. — Sabatier und Senderens haben (ebenda 123) die Wirkung verschiedener Metalle auf Acetylen untersucht.

Schenk's, Bradley's und Jacob's (D. R. P. Nr. 125936 vom 16. Dezember 1898) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen der Benzol-Naphtalin- und Akridinreihe mittelst Acetylen ist identisch mit dem in der Chem. Ztg. 1899, S. 958 beschriebenen Am. Pat. Nr. 635017 derselben Erfinder.

Das Am. Pat. Nr. 682472 von Frank macht über die Gewinnung von Russ aus Acetylen oder Carbid bestimmte Angaben. Kohlenoxyd wirkt auf diese Körper oder auf Aluminiumcarbid bei 250° nach den Gleichungen:



$$C_2H_2 + CO = H_2O + 3C.$$



$$CaC_2 + CO = CaO + 3C.$$

Die Kohle (in der letzteren Reaktion) wird mit Wasser ausgeschlemmt und liefert ein vortreffliches Chinesisch-Schwarz. Das Verfahren erinnert an Schmole's Vorschlag (1894) zur Herstellung feinen Russes aus Kohlenoxyd durch Einwirkung von Magnesium oder Silicium und an die neuere Methode von Hubou, der die lange bekannten Zersetzungsmittel, „Hitze, Druck und den elektrischen Funken“ zur Zersetzung des Acetylens vereint, um fein vertheilte

Kohle zu gewinnen (Electr. World 1901, 2. 473. Vgl. Dépierre, Acet. in Wiss. und Ind. 4. 444; Jahrb. 7. 355).

IV. Carbidpräparate. — Auch die folgenden Vorschläge zur Darstellung neuer Carbidpräparate können wir nur andeuten.

Starke (Franz. Pat. Nr. 293684). 20% Paraffinzusatz zum Zwecke der Erhöhung der Luftbeständigkeit.

Borch und Hviid (Am. Pat. Nr. 670607; D. R. P. Nr. 118326 vom 16. November 1899): Carbid wird mit 10% Chlorcalcium in geschlossener Mühle gemahlen, geformt und mit einer den Zutritt von Feuchtigkeit verhindernden Hülle überzogen. Es bildet dann mit Wasser bei der Gasentwicklung eine weiche Masse, während beim Abstellen des Wasserzuflusses die Gasentwicklung rasch aufhört, da das in dem Gemisch enthaltene Wasser von dem Chlorcalcium zurückgehalten wird. — Aehnlich Toby und Borch (Engl. Pat. Nr. 23874 von 1899), Lancaster (Am. Pat. Nr. 683562): Ein Carbid, welches mit Creosot, Petroleum etc. durchdrängt wird. (Vgl. auch Engl. Pat. Nr. 9334 von 1900 und die Bemerkungen hierzu in der Chem. Ztg. 1901, S. 822).

Hopfgartner (D. R. P. Nr. 120275 vom 15. Oktober 1899) mischt Carbid mit $^1/_4$ seines Gewichtes Zuckerpulver bei 195° C., presst in Formen und überzieht die Stäbe mit Paraffin.

Orlowsky (Russ. Privil. Nr. 4673 von 1899. Electroch. 1901, S. 222, Chem. Ztg. 1901, S. 439). Bei 200° wird Carbid mit 4% Erdölrückständen imprägnirt. Es soll dann sogar beim Liegen in feuchter Luft unangegriffen bleiben.

Worsnop (D. R. P. Nr. 122361, Engl. Pat. Nr. 16763 von 1900, Am. Pat. Nr. 656238) will Carbid gegen die Luftfeuchtigkeit dadurch unempfindlich machen, dass er eine schwache organische Säure, z. B. Weinsäure, zu dem zum Durchtränken des Carbides dienenden Gemisch aus Paraffin, Kakaobutter (!) und Zucker nach dem Zusammenschmelzen der Bestandtheile hinzusetzt.

Jaubert (Franz. Pat. Nr. 308391) erhält feste Stäbe durch Zusammenpressen von Carbidpulver unter einem Drucke von 300 kg pro qcm ohne jedes Bindemittel. So lässt sich der meist unverkäufliche Carbidstaub angeblich leicht verwerthen.

Ueber das Verfahren von Desq und Franconal (D. R. P. Nr. 126092 siehe Chem. Ztg. 1901, 1064.

Baryumcarbid

in poröser Form stellt die General chem. comp. (Franz. Pat. Nr. 299655, L'ind. Electr. chim. 5. 19) dar durch Erhitzen von Baryumkarbonat mit einem Ueberschuss von Koks in einem rotirenden

elektrischen Ofen für kontinuirlichen Betrieb. Der Ueberschuss an Koks verhindert das Zusammenschmelzen des flüssigen Carbides zu einem kompakten Klumpen. Unmittelbar nach dem Passiren der heissesten Ofenzone wird Stickstoff über die Masse geleitet, welcher unter Baryum-Cyanidbildung energisch absorbirt wird. Letzteres kann auf dem gewöhnlichen Wege in Alkalicyanid verwandelt werden. (Aehnlich die Am. Pat. der Cyanide Comp. von New Jersey, Nr. 657937 und 38.) — Ein Patent von Limb in Lyon (D. R. P. Nr. 117920 vom 3. Dezember 1899, Franz. Pat. Nr. 294927, Am. Pat. Nr. 680050, vgl. Elektroch. Zeitschr. 8. 102 und Electrochemist 1901, S. 240) enthält wohl die zur Zeit bedeutsamste Neuerung auf dem Gebiete der Carbidindustrie. Er erhitzt Erdalkalisulfide oder -sulfate insbesondere Baryumsulfat mit Kohle im elektrischen Ofen und erleichtert die Abscheidung des Schwefels durch den Zusatz eines Metalles oder Metalloxydes. Die Reaktion geht dann sehr viel leichter vor sich als bei Jacobsen's Verfahren (D. R. P. Nr. 77168, Chem. Ztg. 1894, S. 1698 und D. R. P. Nr. 89959, Jahrb. 4. 327), welcher Sulfate mit Kohle allein erhitzte. Zinn oder Bleizusatz zu einem Gemenge aus Erdalkalimetalloxyd und Kohle hatte bereits Sebald im D. R. P. Nr. 77168 und 103367 empfohlen. (Vgl. auch Bradley und Jacob, Jahrb. 7. 405.) Bei Limb's Verfahren soll sowohl Baryt(hydrat) als auch Schwefelmetall in technisch verwerthbaren Mengen gewonnen werden. 100 kg Baryumsulfat werden mit 34 kg Koks also einem grossen Ueberschuss an Kohle gebrannt, wobei wesentlich Sulfid entsteht. Dieses wird pulverisirt, mit 26 kg Eisen- oder Stahlabfällen gemischt und im elektrischen Ofen erhitzt. Das Produkt ergiebt mit Wasser 10 kg Acetylen und 100—120 kg krystallisirten Barythydrat. Statt Eisen kann man 35 kg Eisenoxyd, aber dann unter Zugabe von 43 kg Koks verwenden. Bei Anwendung von Manganoxyd verwendet man für die gleichen Mengen Baryumsulfat und Koks etwa 40 kg des ersteren, die man zunächst durch Brennen in braunes Oxyd überführt und dann dem Gemenge von Schwerspat und Koks zusetzt. Die Reaktion geht wegen der schwefelabscheidenden elektrolytischen Wirkung im Gleichstromkreise etwas glatter vor sich als im Wechselstromkreise.

Im Franz. Pat. Nr. 304720 beschreibt derselbe Verf. die Darstellung von Mangan neben Baryumcarbid durch Erhitzen eines Baryummanganites im elektrischen Ofen.

Magnesiumcarbid

will Wollaston (Engl. Pat. Nr. 15306 von 1899) neben Calciumcarbid durch Erhitzen eines Gemenges von Gyps, Kieselguhr und Dolomit

zunächst in der Oxydations- und sodann in der Reduktionszone einer Oel- oder Wassergasflamme darstellen.

Blackmoore (Am. Pat. Nr. 681 095) schmilzt Magnesiumfluorid mit Calciumcarbid zusammen. Reaktion:



$$MgF_2 + CaC_2 = MgC_2 + CaF_2.$$

Eine Zusammenstellung des durch Borchers, Wilson, Whitehead, Moissan, Morehead, de Chalmot und Ditte über Magnesiumcarbid bekannt gewordenen siehe in Electr. World 1901, **38**. S. 382.

Neodym- und Praseodymcarbid

(vgl. Moissan, Compt. rend. 131, S. 595; Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 454), 250 g Ne_2O_3 oder PrO_2, werden mit 26 resp. 32 g Zuckerkohle 4 Minuten mit 900 Amp. bei 50 Volt erhitzt. NeC_2 besteht aus gelben hexagonalen Lamellen, Dichte = 5, 15; PrC_2 hat Dichte = 5, 10. Mit Wasser werden Acetylen, Acetylenkohlenwasserstoffe und Methan, daneben flüssige und feste Kohlenwasserstoffe entwickelt. Ammoniak reagirt bei 1200° unter Entstehung von Nitriden.

Fe-Cr-Wo- und Mo-Carbid als Beimengungen in Ferro-Chrom-Wolfram- und Molybdänstahl beschreiben Carnot und Goutal (vgl. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen **49**. S. 162).

Carborundum.

Ueber die Fabrik an den Niagarafällen berichtet Nussbaum, (Rev. gén. de Chim. pure et appl. 1901, **4**. 49 mit Abbildungen der Oefen, Mühlen etc.) Die Produktion an dieser Stelle hat sich wieder stark vermehrt (vgl. Jahrb. **7**. 410). Sie stieg 1900 auf ca. 1400 t. Nach Chandler (L'Électricien 1901. **2**. 297, Vortrag vor der Am. Soc. of chem. Ind.) sind 10 Oefen in Betrieb, von denen jeder in ca. 30 Stunden 2 t liefert. Die äussere mikrokrystalline Schicht (konzentrisch zu dem aus grossen Krystallen bestehenden Kern gelagert) war bisher fast unverkäuflich. Jetzt werden Steine von fast idealer Feuerbeständigkeit daraus hergestellt, sowohl für Ofenausfütterungen wie für gewisse elektrolytische und elektrochemische Prozesse. Ausserdem wird es jetzt wie Aluminium in der Stahlgusstechnik verwandt. So z. B. benutzt es Schotte (D. R. P. Nr. 119836 vom 3. August 1899) zur Kohlung und Desoxydation von Flusseisen, indem er statt einer Mischung von Kalkerde mit Calciumcarbid (Hauptpatent Nr. 104905) eine solche mit Calcium-Siliciumcarbid anwendet, wodurch das Eisen gleichzeitig einen erwünschten Siliciumgehalt erhält.

Ein Ausstellungsbericht über die Erzeugnisse der Carborundum-Comp. bei Norden (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1068 und Electr. World 1901. 2. 605). Die Gesellschaft hat ihr Kapital neuerdings verdoppelt. Ueber die Fabrikationsweise der Gesellschaft berichtet L'ind. électr. chim. 1901. S. 69 (nach Scient. Amer.). Der Bericht enthält die zum Theil schon bekannten Angaben über die Dimensionen des Ofens, der Elektroden, die Beschickungsmengen, Kraftaufwand pro Ofeneinheit und Verarbeitung des fertigen Produktes. Es wird natürlich mit Wechselstrom gearbeitet. Daten über die Fabrikation siehe auch in Zeitschr. f. Elektroch. 7. 744. Fitzgerald (Engl. Pat. Nr. 5242 von 1900) mengt das weniger werthvolle Carborundumpulver mit Leimlösung, formt daraus Schleifkörper und erhitzt sie von neuem im elektrischen Ofen, eventuell unter Zusatz von Graphit.

Engels (D. R. P. Nr. 118208 vom 12. September 1899; Engl. Pat. Nr. 4166 von 1900) trägt Carborundum auf fertiges mit Wasserglas oder Borsäure, auf ungebranntes keramisches Material ohne Bindemittel auf und brennt es ein. Der Ueberzug ist sehr feuerfest.

Dorsemagen (D. R. P. Nr. 128535) erhitzt Zink und kieselsäurehaltige Stoffe mit Kohle im elektrischen Ofen, wobei Zink abdestillirt und Carborundum zurückbleibt.

Silicide, Boride, Phosphide.

Die Nachfrage nach Ferrosilicium ist, wie Swan (Zeitschr. f. Elektrochemie 7. 952) berichtet, noch gering und Ueberproduktion ist vorhanden. Die physikalischen Eigenschaften des Stahles werden jedoch, wenn kein Ueberschuss von Kohle vorhanden ist, durch Silicium so gebessert, dass dieses bald mehr Verwendung finden wird. Ausführliche Untersuchungen über den Einfluss des Siliciums auf die Festigkeitseigenschaften des Flussstahls hat Heyn nach (Wahlberg, Stahl und Eisen 21. 460; Chem. Ztg. Rep. 1901. S. 162) veröffentlicht. Bei einem Kohlenstoffgehalt bis 1,4 % besteht in Bezug auf Bruchgrenze etc. kein Einfluss bei Aenderungen des Siliciumgehaltes von 0,16 bis 0,37 %. Erst bei 0,3 bis etwa 1 % Silicium steigt die Bruchgrenze unter Verminderung von Dehnung und Querschnittsverkleinerung. Daneben wäre aber zu untersuchen, ob nicht Silicium etwa unter Umständen einen ungünstigen Einfluss dadurch ausüben kann, dass es das Eisen befähigt, die im flüssigen Zustande aufgenommenen Gase auch im festen Zustande gelöst zu enthalten. Ueber die Bedeutung des Ferrosiliciums im Bessemerprozess, die von Hahn, Valton, Moissan und Fremy gewonnenen Silicide und die

Kosten ihrer Erzeugung im elektrischen Ofen berichtet kurz Morris (Electrochem. 1901. S. 207, wohl nach Gin s. w. u.).

Ueber die Natur der industriellen Ferrosiliciumsorten ist durch eine Kontroverse zwischen Jouve und Lebeau Klarheit geschaffen worden. Jouve (Bull. soc. chim. **3**. 25, 290) glaubt nachgewiesen zu haben, dass in diesen nur Fe_2Si und $FeSi$ mit Ausschluss aller anderen Silicide vorliege, und dass der Kohlenstoff das Silicium in diesen beiden Verbindungen im Verhältniss der Atomgewichte ersetzen könne. Dem widerspricht Lebeau in einer sehr eleganten Untersuchung (Compt. rendus **132**. 681; Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 828) unter Hinweis auf seine früheren Arbeiten. Er hat auch die Versuche von Chalmot wiederholt (Jahrb. 6. 352), der durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile Eisen und Silicium ein 50 prozentiges, der Formel $FeSi_2$ entsprechendes Ferrosilicium dargestellt haben will und gefunden hat, dass es durch Erhitzen von Eisen mit einem grossen Ueberschuss von Silicium im elektrischen Ofen in Form kleiner, stark glänzender Krystalle erhalten werden kann. Das käufliche Ferrosilicium enthält nach Lebeau nur die Silicide $SiFe_2$, $SiFe$ und Si_2Fe. Niemals fanden sich siliciumreichere Verbindungen. Durch den elektrometallurgischen Prozess kann also je nach der Natur der Ausgangsmateralien $SiFe$ oder Si_2Fe dargestellt werden. $SiFe_2$ ist nur in Gegenwart eines grossen Eisenüberschusses beständig (derselbe, Comptes rendus **133**. 1008, Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 131) und das einzige Silicid, welches in Gusseisen und geringhaltigen Ferrosiliciumsorten vorkommt. (Siehe auch Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 124.)

Eine sehr ausführliche Arbeit über die Ferrosilicide, ihre Geschichte, Bedeutung und Fabrikation im elektrischen Ofen hat Gin veröffentlicht (L'ind. électrochim. 1901 S. 22 und 32, Referat in der Elektroch. Zeitschr. **8**. 148). Wir geben hier nur einen ganz kurzen Auszug aus dem zweiten Theile der Arbeit. Da 10 prozentiges Ferrosilicium 180 Frcs., 25 prozentiges 300 Frcs. kostet, also hier jedes Prozent mit 8 Frcs., während über 25 % jedes Prozent mit etwa 11 Frcs. bezahlt wird, so empfiehlt sich die Darstellung einer möglichst hochprozentigen Qualität. Rancon hat in Meran die ersten gelungenen Versuche angestellt. Zunächst wurde unter Anlehnung an die Verhältnisse bei der Fabrikation im Hochofen 1000 kg Eisen, 410 kg Quarz und 940 kg Koks im elektrischen Ofen verschmolzen. Der normale Betrieb war nach $^1/_2$ Stunde erreicht. Die Energiemenge pro qcm (ccm?) betrug 70 Watt. Die Abstiche wurden 15 Stunden lang fortgesetzt. Die Produktion von 21 prozentigem Silicium betrug 776 kg, also 1240 kg pro Ofen in 24 Stunden oder 200 g pro Kilo-

wattstunde. Der Selbstkostenpreis betrug pro Tonne 200 Frcs., die Ausbeute an Silicium 80 %. Gin hat dann an anderer Stelle die Fabrikation mit Quarzsand-Eisenerzen von einem metallurgischen Werthe = 0 aufgenommen und erhielt aus einer Mischung von

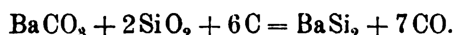
Erz . . .	1800 kg	(59,2 % Fe_2O_3; 24,6 % SiO_2)
Quarz . .	420 „	(93,7 % SiO_2)
Koks . .	720 „	

ein Ferrosilicium mit einer Ausbeute von 80 % für Silicium und und 91,7 % für Eisen.

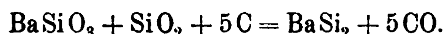
Besonders vortheilhaft liessen sich metallurgische, z. B die sauren Schlacken des Bessemer- oder Martinprozesses, als Ausgangsmaterial verwenden. Sie enthalten wenig oder gar keinen Phosphor, gelten für werthlos und verhelfen auf Grund der niedrigen Oxydationsstufe des in ihnen enthaltenen Eisens und Siliciums zu einer beträchtlichen Ersparniss an reduzirender Kohle und Energie. Aus einem Gemisch von 1680 kg Martinschlacken und 600 kg Koks ergaben sich 1 t 29,64 % Ferrosilicium mit 13,18 % Mangan. Die Schlacke selbst enthielt 50,42 % SiO_2, 34,10 % FeO und 9,92 % MnO. Die prozentuellen Ausbeuten waren 77 % an Si, 93,7 % an Fe, 80 % an Mn. Der Energieverbrauch war 5580 Kw.-St. pro Tonne; bei 6950 Amp. und 29,1 Volt wurden in 110 Stunden 4090 kg Ferrosilicium gewonnen. Gegenüber der bei den erwähnten Eisenerzen aufgewandten Energie bedeutet das eine Ersparniss von 12 % und ausserdem eine solche von 120 kg Koks pro Tonne. Die Berechnung des Energieverbrauchs ergab, dass der Wirkungsgrad der Oefen 76 % erreichte. (Diese Zahl klingt so optimistisch, dass man einigen Zweifel in die Richtigkeit der von Gin schätzungsweise eingesetzten Zahl für die Bildungswärme von Si_2Fe_2 und die Schmelzungs- und Verflüssigungswärme setzen muss.) Schliesslich behauptet Gin bei Versuchen zur Darstellung krystallisirten Siliciums durch Einwirkung eines Wechselstromes auf eine Mischung von Quarz, Kohle und Fluorcalcium günstigere Ergebnisse als Scheid erhalten zu haben, giebt aber keine Daten, welche diese Behauptung erhärten könnten. — Die Benutzung der metallurgischen Schlacken ist Gin patentirt worden.

Ferrosilicium wird in Oesterreich in der unter Baryt erwähnten Fabrik bei Landeck (Tirol) nach Scheid dargestellt, in Frankreich von der Comp. générale d'Électr.-chim. in den Werken in St. Béron (Savoyen), die ausserdem noch Ferro-Chrom, -Mangan, -Wolfram, -Molybdän und Elektroden darstellt und in den Handel

bringt (siehe auch Korda, Chem.-Ztg. 1901, S. 1016; nach Swan ausserdem in Meran und in einigen Carbidwerken Frankreichs). Ein 21,5 prozentiges Produkt stellt sich in Meran pro Tonne auf 160 Mk. (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 952). Die Internat. Chem. Comp. hat durch ihren Direktor Mills ein Engl. Pat. Nr. 14124 von 1900 auf die Darstellung von Baryum-, Strontium- und Calcium-Siliciden erhalten. Man erhitzt Gemische der Karbonate, Oxyde, Sulfate, Phosphate oder Silicate mit Quarzsand (Erdalkalimetall: Silicium = 1 : 2) und Kohle in Bradley's rotirendem, elektrischem Ofen. Beispiele für die Reaktionen:

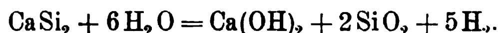


$$BaCO_3 + 2SiO_2 + 6C = BaSi_2 + 7CO.$$



$$BaSiO_3 + SiO_2 + 5C = BaSi_2 + 5CO.$$

Diese Silicide sind Substanzen von bläulich-weisser Farbe, metallischem Habitus ähnlich Aluminiumsilicid und Silicium, von krystallinischem Bruch, wie Zink, und oxydiren sich langsam an der Luft, schneller beim Erhitzen unter Bildung von Kieselsäure und Kalk etc. Mit Wasser zersetzen sie sich gemäss der Gleichung:



$$CaSi_2 + 6H_2O = Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 5H_2.$$

$BaSi_2$ giebt wie Magnesiumsilicid mit verdünnten Säuren SiH_4 mit etwas Wasserstoff, Calcium- und Strontiumsilicid geben einen neuen Körper, Si_2H_2, Silicoacetylen eine gelbe, krystallinische, bei gewöhnlicher Temperatur nicht explosive Verbindung, welche sich mit Natronlauge im Sinne der Gleichung:



$$Si_2H_2 + 4NaOH + 2H_2O = 2Na_2SiO_3 + 5H_2$$

umsetzt.

An der Luft erhitzt, geht es in SiO_2H_2O, unter Luftabschluss in amorphes Silicium und Wasserstoff über. (Siehe auch Bradley, Chem. News **82**. 199.) Nach Norden (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1068) sollen sich diese Silicide statt Zink bei der Indigoreduktion bewähren. (Fast identisch das Am. Pat. Nr. 656353 der Ampere Electrochem. Comp. und das Franz. Pat. Nr. 303115.)

Lebeau hat (Comptes rendus **132**. 556) im Moissan'schen elektrischen Ofen in einem Kalktiegel ein Gemisch von 400 g 10 prozentigem Kupfersilicid mit 40 g Kobalt 4—5 Minuten mit 950 Amp. bei 50 Volt erhitzt, wobei das Kobaltsilicid SiCo in glänzenden, prismatischen Krystallen entstand. D = 6,30, ritzt Glas, gegen Oxydationsmittel sehr beständig, durch Säure mit Ausnahme von Salzsäure wenig angreifbar.

Tucker und Moody (Proc. chem. Soc. **17**, 129) haben die Boride Zr_3B_4, CrB, WB_2, Mo_3B_4 durch Einwirkung der Lichtbogenhitze von 200—275 Amp. bei 60—75 Volt auf die Mischung der Metalle mit Bor dargestellt. Es sind harte, spezifisch schwere, krystallinische Körper, sehr hoch schmelzend, durch Säuren unangreifbar. Kupfer- und Wismuthboride konnten so nicht erhalten werden, Bor hat also anscheinend grosse Affinität nur zu den Elementen der Eisengruppe.

FeB_6 und das Moissan'sche CaB_6 hat Decsy auf rein chemischem Wege erhalten. (Chem. Ztg. 1901. S. 1016).

Eisen-, Nickel- und Chromborid nach Baker siehe unter Calciumcarbid.

Ferrobor mit 10—25 % Bor stellt die chemische Thermoindustrie in Essen durch Reduktion mit Aluminium dar.

Wenn man nach Defacqz (Comptes rendus **132**. 32) 1 Theil fein gepulvertes Wolfram mit 20—30 Theilen Kupferphosphid auf 1200° erhitzt, so entsteht ein Phosphid von der Formel WoP, graue, prismatische, luftbeständige Krystalle, D = 8,5.

Elektrolyse der Chloralkalien.

Hypochlorit.

Die Erfindung der elektrolytischen Hypochloritdarstellung verdanken wir Charles Watt. Wir werden bei Gelegenheit der Chlor-Alkalizerlegung nochmals auf seine Patentschrift Nr. 13755 von 1851 zurückkommen. Der Inhalt seiner hierher gehörigen Vorschriften lässt sich folgendermaassen zusammenfassen: Man elektrolysirt Kochsalzlösung bei einer 40—50° C. nicht übersteigenden Temperatur (da höhere Temperatur die Chloratbildung begünstigt), bis die gewünschte Menge wirksamen Chlors gebildet ist. Nach dem Bleichen wird die Lauge durch erneute Elektrolyse regenerirt. Die Elektrolyse wird in dem in Fig. 301 der Zeitschr. f. Elektroch. **7**. S. 870 abgebildeten Apparate von Watt vorgenommen, also zwischen horizontalen Elektroden ohne Diaphragma.

Ueber die elektrolytische Erzeugung von Bleichlaugen mit Apparaten der Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg ist bisher wenig bekannt geworden. Die Firma fabrizirt Apparate 1. für grössere Stromstärken mit 500—1000 Amp. Betriebsstrom; 2. zum Anschluss an Lichtleitungen für 50, 75, 100, 125 und 150 Amp. Betriebsstrom. (Das sind die Apparate,

welche zum Zwecke der Garn- und Gewebebleicherei sich sehr bequem in denjenigen Bleichanstalten installiren lassen, welche bereits über eine elektrische Lichtanlage verfügen.) Die unter 1. angeführten Apparate dienen wesentlich zum Bleichen der Cellulose. Als Anoden gelangt vorwiegend Platin zur Verwendung, und zwar unplatinirtes, und es werden aus 10prozentiger Salzlösung bei einmaligem Durchfluss, also ohne Pumpen, Chlorkonzentrationen von 20 bis 25 g aktivem Chlor im Liter ohne Chromatzusatz bei ganz klarer Lösung erzielt.

Die durchschnittlichen Leistungen der unter 2. genannten kleineren Apparate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Für eine mittlere Stromstärke von Amp.	Mittlere Leistung in 10 Stunden bei einer Spannung von 110 Volt:				
	50	75	100	125	150
Liter Bleichlösung	340	500	700	850	1100
mit einem Gehalte an aktivem Chlor in kg . . .	7,2	10,6	14,4	17,6	21,6
Salzverbrauch für 1 kg aktiven Chlores	5	5	5	5	5

Auch nach den Schuckert'schen Angaben erweisen sich hohe Chlorkonzentrationen bei grossem Salzkonsum und billiger Betriebskraft vortheilhaft, da deren Herstellung verhältnissmässig höheren Energieverbrauch bedingt. So benöthigen nach Schuckert beispielweise:

1 kg Chlor bei 10—12 g Cl. im Liter 6 Kw.-St.
1 „ „ „ 16 g Cl. im Liter 6—7 Kw.St.
1 „ „ „ 20 „ „ „ „ 7—8 „ „.

Bei einer Spannung von 6,5 Volt ist danach eine Stromausbeute von 60—80% vorhanden. Aus der obigen Tabelle ergiebt sich dann zur Erzeugung von 1 kg Chlor:

In 100 l Lösung kg Salz	Salzverbrauch pro 1 kg Chlor	Pferdekraftstunden
10,5	5	10,3.

Schuckert & Co. betonen ausdrücklich, dass es sich bei diesen Angaben um in der Technik erzielbare und erreichte Resulte handelt. Wir geben ferner eine Versuchsreihe der in den Schuckert'schen Apparaten bei Verwendung von 20prozentiger Salzlösung erzeugten Chlorkonzentrationen, um erkennen zu lassen, welche Chlorkonzentrationen sich mit den in der Technik verwandten Apparaten herstellen lassen (der Kraftverbrauch wird gegenüber Laboratoriumsversuchen immer höher bleiben):

Zeit, Minuten	Stromausbeute, bezogen auf aktives Chlor	g aktives Chlor im Liter
40	77 %	16,4
60	70,5 „	23,6
80	68,5 „	30,2
100	62,1 „	34,4
120	54 „	35,6
140	52 „	40,2
160	46,6 „	40,8
180	45,3 „	44,6
200	41,6 „	45,6.

Die Badspannung betrug 6,5 Volt und die verwandte Salzlösung hatte ein spez. Gew. von 1,15. Die Apparate erzeugen nach dem Vorangegangenen bei 10prozentiger Salzlösung Chlorkonzentrationen von 20—25 g aktiven Chlors im Liter, bei 15prozentiger Konzentration solche von 30 g und bei 20prozentiger solche von 40—45 g aktiven Chlors im Liter. — Unter den von der Firma bisher eingerichteten elektrolytischen Bleichanlagen befindet sich auch eine solche für eine Bleichfähigkeit von 15 t Cellulose in 24 Stunden. (Siehe auch Hess, elektrolytische Bleichanlage in Billingfors, Schweden. Zeitschr. f. Elektroch. 7. 120.)

Ueber die Leistungen der von Siemens & Halske einerseits und von Haas & Stahl andererseits hergestellten Bleichlaugenerzeuger hat zwischen Engelhardt und Oettel (in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 390 und 449) im Anschluss an eine Veröffentlichung Oettel's über „die elektrischen Bleichapparate System Haas & Oettel“ eine für den Praktiker äusserst interessante Diskussion stattgefunden. Es ist (vgl. Haber, Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, Heft 8 und 9) durch dieselbe zunächst festgestellt worden, dass die neueren Apparate von Haas & Stahl die Leistungen der älteren erheblich überholen. Aus der Tabelle:

Apparat von Haas & Stahl			Apparate von Siemens & Halske		
Salzgehalt %	Salzmenge pro 1 kg Chlor	PS.-Stunden	Salzgehalt %	Salzmenge pro 1 kg Chor	PS.-Stunden
17,0	16,2	6,64	6,3	7,04	14,08
			10,0	9,24	9,95

geht hervor, dass bez. des Kraftverbrauches für den Apparat von Haas & Stahl infolge der Benutzung sehr starker Kochsalzlösung die Zahlen sich recht günstig stellen. Die Daten der Tabelle beziehen sich auf einen Gehalt der Endlauge von rund 1% an wirksamem

Chlor. Man sieht nun: Der Apparat von Siemens & Halske braucht 3,31 PS.-Stunden mehr und 7 kg Salz weniger auf das gleiche Chlorquantum als der von Haas und Stahl, wenn der erstere mit 10 prozentiger, der letztere mit 17 prozentiger Salzlösung betrieben wird. Die Oekonomie beider Apparate hängt demnach vom örtlichen Verhältniss der Salz- und Kraftpreise ab. Vergleicht man mit diesen Zahlen die oben für die Schuckert'schen Apparate gegebenen, welche zeigen, dass man mit 10prozentigen Salzlösungen und 10 PS.-Stunden pro 1 kg erzeugtes wirksames Chlor und mit 5 kg Salzverbrauch auf Konzentrationen von 2 % Chlor im Liter Bleichlauge kommen kann, so sieht man, dass weder in Bezug auf Anlagekosten noch auf Salz- und Energieverbrauch des letzte Wort gesprochen ist. Es scheint, als ob die Verwendung von Kohleelektroden (bei Oettel) mit gewissen Unbequemlichkeiten verknüpft ist. Oettel selbst giebt zu, dass die Kellner'sche Platinelektrode grosse Annehmlichkeiten hat, bezeugt aber andererseits, dass die von Engelhardt befürchtete Abnutzung der Kohleelektroden nur in unerheblichem Maasse stattfindet; eine Trübung der Lauge durch Kohletheilchen sei kaum wahrzunehmen und der aus dem denaturirten Salze stammende Schmutz sei störender. — Wie dem auch sei, der Elektrochemiker hat alle Ursache, den beiden erfahrenen Praktikern für die aus dem Betriebe mitgetheilten Daten äusserst dankbar zu sein. Engelhardt und Oettel sind auf diese Weise eigentlich die ersten, welche es ermöglicht haben, einen klaren Einblick in die Praxis eines wichtigen Zweiges der Elektrolyse der Chloralkalien zu gewinnen. Für die Zerlegung in Chlor und Alkali fehlen immer noch Zahlen von gleicher Zuverlässigkeit.

Was die Apparate selbst anbelangt, so hat Häussermann (Dingler 315, Heft 30; vgl. Haber a. a. O.) den von Siemens & Halske konstruirten, dessen Vertrieb Fr. Gebauer in Charlottenburg für die Textilindustrie ausführt, mit einigen neueren Details beschrieben. (Fig. 159, 160 und 161.) Das prismatische Steinzeuggefäss, in welchem die Elektrolyse stattfindet, ruht mittels der Ansätze *a b* auf seitlichen Stützen. Die Zufuhr der Lösung findet durch die Stutzen *e* und *f*, der Ablauf durch zwei Reihen von Schnauzen *c* und *d* statt. Zwei den Schmalseiten des Elektrolysators zunächst gelegene Netzelektroden aus Platiniridiumdraht nehmen den Strom auf, der auf seinem Wege durch die Lösung je nach der Apparatgrösse (und der zur Verfügung stehenden Spannung) 10 oder 20 Mittelleiterelektroden begegnet, welche den Trog in 11 oder 21 gesonderte elektrolytische Zersetzungszellen zerlegen. Die Netzelektroden sind schon früher von Haber

(Grundriss S. 451) beschrieben worden. Unter dem Elektrolysator ist ein Vorrathsgefäss aus emaillirtem Gusseisen mit Kühlschlange *h* angeordnet, in welchem sich die frisch erzeugte, Hypochlorit enthaltende Lauge sammelt. Von da wird sie durch Pumpen *g* zu den

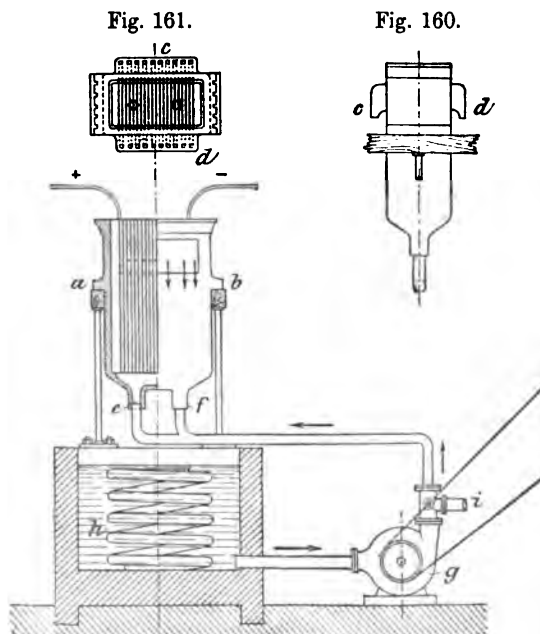


Fig. 159.

Bleichgruben und weiter zum Elektrolysator zurückbefördert. Die zugehörigen Elektroden erzeugt Heräus in Hanau, die Steinzeuggefässe das Thonwaarenwerk Bettenhausen bei Cassel. — Haber theilt dann das Ergebniss vergleichender Versuche mit Kellner'schen und Oettel'schen Apparaten auf dem Werke von Websky, Hartmann & Wiese in Wüstewaltersdorf in Tabellenform mit. Diese Resultate sind aber durch die weiter oben mitgetheilten überholt.

Oettel selbst beschreibt den ihm in D. R. P. Nr. 101296 und 114730 geschützten, von Haas & Stahl in Aue i. S. hergestellten Apparat in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 315. Hier ist es der während der Elektrolyse entwickelte Wasserstoff, welcher die bei Kellner durch Pumpen hervorgerufene Zirkulation des Elektrolyten im Elektrolysator selbst besorgt. Man denke sich zwei ineinanderstehende Kästen, der innere von den als Mittelleiter geschalteten Elektroden erfüllt und diese so zusammengebaut, dass zwischen ihnen kleine Kammern bleiben, welche am Boden durch Kanäle *d* mit dem

zwischen innerem und äusseren Kasten verbleibendem Raume kommuniziren. In der Nähe des oberen Randes hat jede Kammer ein Ueberlaufrohre, welches ebenfalls in diesen Raum, der als Laugenbehälter bezeichnet wird, mündet. Der letztere wird so weit mit Salzlösung gefüllt, bis diese innerhalb und ausserhalb des eigentlichen Elektrodenraumes die Ueberlaufrohre erreicht. Bei Stromdurchgang

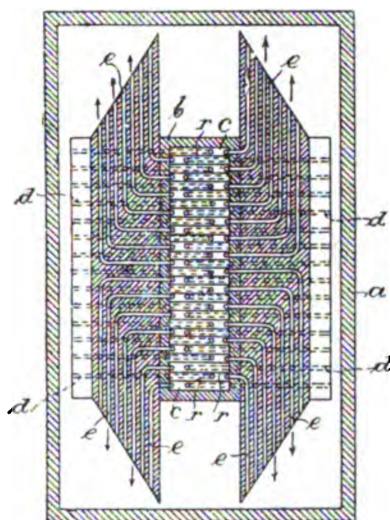


Fig. 162.

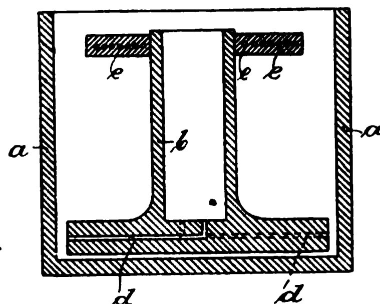


Fig. 163.

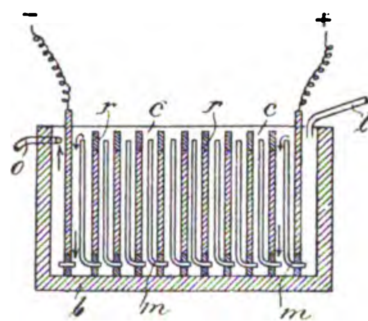


Fig. 164.

steigt unter heftigem, durch die Wasserstoffblasen erzeugtem Aufschäumen die Flüssigkeit in den Kammern und läuft durch die Rohre konstant über, unter gleichzeitigem Nachsaugen frischer Lauge durch die Bodenöffnung. Der Vorrathsbehälter und die Kammern bilden ein System kommunizirender Gefässe, in welchen, solange sich lebhaft Wasserstoff entwickelt, nie hydrostatisches Gleichgewicht herrscht, sondern die Lauge wird, ausgehend von den Stellen, an denen sie in Mischung mit den Gasblasen den Auftrieb ausübt, lebhaft durch die Kammern des Elektrolyseurs hindurchgetrieben. Im Laugenbehälter liegt noch eine Kühlschlange, welche die Temperatur unter 24° hält. — Eine nach dem betriebsfertig hergestellten Apparate angefertige Abbildung ist in der Abhandlung Oettel's zu

finden.[1] Gelegentlich einer Besprechung des Apparates (im London Electrician 47. 96) macht der dortige Referent (S. 80) folgende Bemerkung: „In England ist merkwürdiger Weise der elektrolytischen Erzeugung von Bleichflüssigkeit bisher wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden. Vor kurzem hat eine der bedeutendsten Bleichereifirmen Brodfords Versuche begonnen; als wir aber im vergangenen September die Anlage untersuchen wollten, erfuhren wir, dass die Versuche abgebrochen worden waren. Diese Anlage war, wie wir glauben, die einzige derartige in den vereinigten Königreichen (!), und es ist bedauerlich, dass die Versuche den praktischen Werth des neuen Prozesses nicht in zufriedenstellender Weise erwiesen haben. Dass die Handhabung des Apparates und nicht das Verfahren selbst Schuld an dem theilweisen Fiasko trägt, ist schon im Hinblick auf die Erfolge des Auslandes klar. Wir hoffen etc.“ Vielleicht schafft die englische elektrochemische Zeitschrift „the Electrochemist and Metallurgist“ die seit 1901 erscheint, hier Wandel. Man muss sich über diese Indolenz um so mehr wundern, als die Technik der elektrolytischen Chloralkali-Zerlegung in England ziemlich weit, und mit Erfolg in einer Richtung ausgebildet worden ist, welcher bei uns lange Zeit hindurch ein Fiasko in Aussicht gestellt wurde (Hargreaves-Bird). Es ist das um so auffallender, als dem interessirten englischen Publikum oft genug, z. B. von dem in dieser Hinsicht sehr verdienstvoll wirkenden Kershaw, die Vorzüge der elektrochemischen Methode vorgehalten worden sind. Auch wird wohl, was Swan (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 949) über die Verbreitung des Verfahrens in Deutschland sagte, in England richtig verstanden werden: „Ich habe erfahren, dass 1600 Pferdekräfte in Süddeutschland allein mit einer einzigen Apparatform beschäftigt werden . . . In Lancey verwenden Corbin & Co. 700 Pferde[2] zum Bleichen von Cellulose mit einer eigenen Apparatform. Die Kellner-Partington-Paper-Pulp-Co. besitzt ein grosses Werk in Sarpsfos.“

Kershaw referirt (im London Electrician 47. 96) über die Controverse zwischen Engelhardt und Oettel und verweist auf einen Artikel derselben Zeitschrift vom 15. Juni 1900, in welchem der Verfasser Beschreibungen aller gebräuchlichen Modelle von Hypochloritapparaten mit vergleichenden Tabellen über Wirkungsgrade etc. giebt. Interesse

---

1) Engl. Pat. Nr. 14916 von 1901. Am. Pat. Nr. 685274 enthält mehrere wichtige Verbesserungen des Apparates. Die Figuren 162 bis 164 sind der Deutschen Patentschrift entnommen.

2) In der Papierfabrik Bergès.

hat für uns die Angabe über Hermites Apparate, die nicht unwesentlich ungünstiger als die Kellner's und Oettel's arbeiten. Auch Kershaw glaubt, dass in Anbetracht des nicht allzugrossen Preisunterschiedes bei der ersten Einrichtung von Apparaten dieser beiden Konstrukteure der grösste Werth auf gute Elektrodenkohle im Oettelschen Apparate gelegt werden müsse, da jener Preisunterschied keinen erheblichen Spielraum für die Erneuerung der Elektroden lasse.

Neue Apparate zur elektrolytischen Darstellung von Bleichlaugen sind ferner von Paul Schoop[1] und Stelzer beschrieben worden. Schoop's Anordnung (D. R. P. Nr. 118450 und 121525, Am. Pat. Nr. 657012) ist in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 880 ausführlich besprochen worden. Er ordnet einmal Thonrinnen auf einer Ebene parallel neben einander oder in Treppenform unter einander an und kleidet diese Rinnen mit dem Elektrodenmaterial so aus, dass das eine Ende jeder Elektrode in der einen Rinne als Anode, in der Nachbarrinne als Kathode wirkt. Die Rinnen werden von der Salzlösung durchströmt (Fig. 304 der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 880). Sodann verbessert er diesen Vorschlag, indem er die Elektroden schaufelartig gestaltet und den Stiel jeder Schaufel zur Kathode in der einen, die Schaufel selbst zur Anode in der Nachbarrinne macht. Damit vermeidet er einen Fehler der ersten Konstruktion, welcher darin bestand, dass ein sehr beträchtliches Quantum des werthvollen Elektrodenmateriales auf dem Wege von einer Rinne zur anderen als Kontaktstück verwandt werden musste und so seinem eigentlichen Zwecke, als Elektrode zu dienen, verloren ging. Die vertikal gelegten Schaufeln werden gegen einander versetzt angeordnet, so dass der am einen Ende jeder Rinne kontinuirlich einströmende Elektrolyt diese nicht geraden Weges passiren kann, sondern gezwungen ist, sich den Flächen der Elektroden entlang in Form von Flüssigkeitsfäden zu bewegen. Die Stromausbeuten, welche Schoop mit seinen Apparaten erreicht zu haben angiebt, weisen keine wesentlichen Differenzen mit denen seiner Vorgänger auf. — Der beschränkte Raum gestattet uns keine ausführliche Beschreibung der Apparate; wir müssen den Leser auf die Abhandlung in der Zeitschr. f. Elektroch. verweisen.[2]

Stelzer's Apparat zeigt gegenüber den gebräuchlichen wesentliche Abweichungen. Er lagert die Elektroden über einander in einem

1) Ueber dessen Buch: Die elektrische Bleicherei, Stuttgart bei Enke, 1900. Siehe Zeitschr. f. Elektroch. 7. 780.

2) Siehe auch Schweizerische Blätter für Elektrotechnik vom 8. Jan. 1901.

hohen, allseitig geschlossenen Thoncylinder, etwa 4 cm von einander entfernt (Fig. 151 der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 410) und schaltet sie parallel wie die Platten einer Akkumulatorenzelle, verzichtet also auf das in jeder Hinsicht bequemere Hintereinanderschalten von Mittelleiterelektroden. Der Elektrolyt tritt durch die unteren Stutzen, ev. mit Ozon oder Luft gemischt, ein, welche nach Durchströmen der perforirten Elektroden mit der Flüssigkeit eine Emulsion bildet und sie gut durch einander mischt. Ferner soll sich der Sauerstoff der Luft oder das Ozon „im Momente der Bildung von unterchlorigsauren Salzen an diese anlagern". — Stelzer vergisst dabei, 1. dass der CO_2-Gehalt der Luft, die doch in grosser Menge eingeblasen werden muss, nicht ohne Einfluss auf die Ausbeute bleiben kann und 2. dass Ozon unterchlorigsaure Salze in überchlorsaure verwandelt. Die Bleichkraft wird also auch hierdurch vermindert. Die Vortheile, welche Stelzer seiner Konstruktion nachrühmt, werden durch diesen Nachtheil und die schwere Zugänglichkeit der Kohleelektroden zu nichte gemacht.

Johnson beschreibt (Electr. World 37. 765) eine originelle kleine Vorrichtung, um mit Hülfe zweier Leclanché-Elemente Stoff- oder Papierstücke partiell zu bleichen. Er tränkt sie mit Kochsalzlösung, legt das Stück auf feuchtes Löschpapier, dieses auf eine mit dem Zinkpol verbundene Metallplatte und überfährt die gefärbten Stellen mit einem, mit dem Kohlepol verbundenen Kohlenstabe. Mit 0,2 Amp. lässt sich so ein Tintenfleck in wenigen Minuten völlig entfernen (siehe auch Zeitschr. f. Elektroch. 7. 828). (Die Flecken wirken vielleicht als Depolarisator.) Für besonders fein und scharf abzubleichende Zeichnungen soll man keine wesentlich höhere Spannung als 1,5 Volt verwenden. Bei zu hoher Spannung stören angeblich die vermehrt auftretenden Produkte der normalen Wasserzersetzung, die ja durch die im Gewebe erschwerte Diffusion der Kochsalzlösung begünstigt ist, den Vorgang.

Tailfer beschäftigt sich in einem längeren Artikel (L'Ind. électr. chim. 1901, S. 45) mit der elektrolytischen Bleicherei. Er beginnt seine Abhandlung nach bekannten Mustern damit, dass er die Erfolge seiner Vorgänger verschweigt oder leugnet. Man kann im Zweifel sein, ob Tailfer damit seine Unwissenheit verbergen oder seine Absichten verschleiern will, aber man muss es bedauern, dass H. Becker die Spalten seines verdienstlichen Blattes den Phrasen eines Erfinders öffnet, welcher mit seiner Methode der guten Sache nur schädlich sein kann. Er empfiehlt, Garn oder fertiges Gewebe im Elektrolysator selbst zu bleichen. (Fig. 165, 166,

167 und 168.) Dünne, als Elektroden dienende Platindrähte werden über Hartgummistäbe in 2 bis 3 mm Entfernung von einander ge-

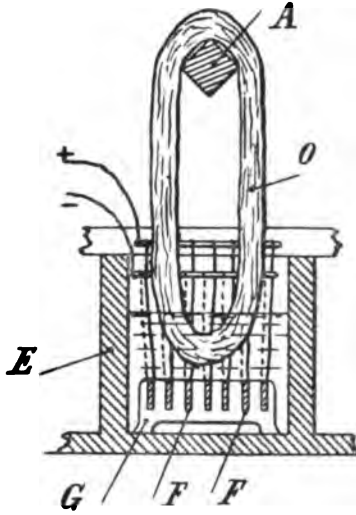


Fig. 165.

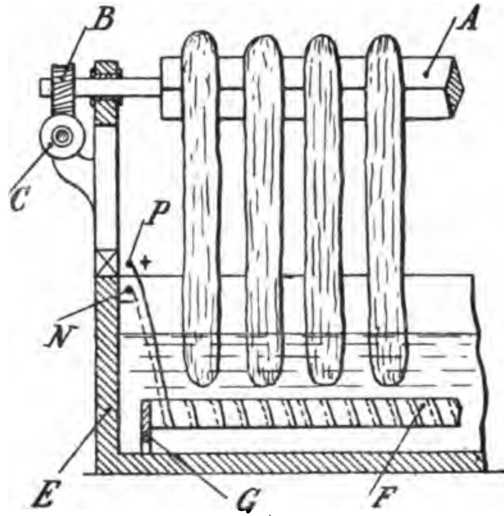


Fig. 166.

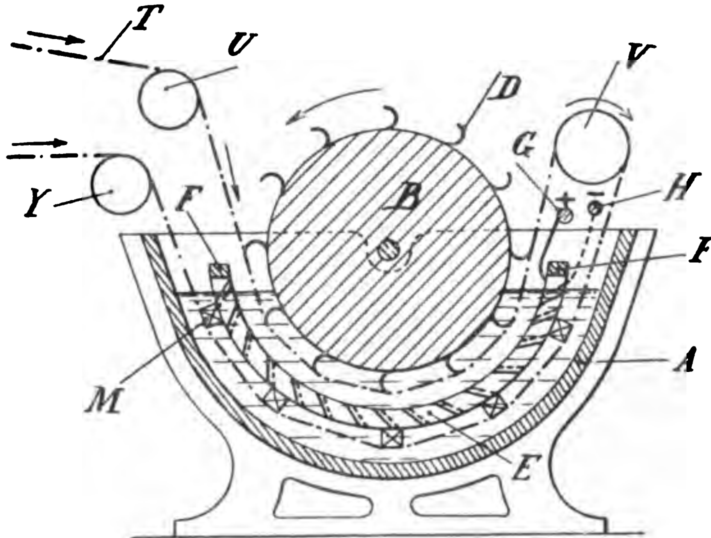


Fig. 167.

wickelt und eine Anzahl dieser am Boden des Bottichs *E* auf dem isolirenden Träger *G* angeordnet. Nur die Enden der über dem Vierkantholz *A* kontinuirlich umgedrehten Garnsträhne tauchen auf

eine Länge von 10 bis 15 cm in die 20 bis 25 cm hohe Flüssigkeitssäule. Die Konzentration der Kochsalzlösung beträgt ca. 2 %. Nach jeder ca. 1/2 Stunde lang dauernder Bleichoperation (Strom? Spannung? Stromausbeute?) wird die Lösung vor Einbringen neuen Bleichgutes durch frisch bereiteten Elektrolyten ersetzt (das ist nach Tailfer's Angaben ein wesentlicher Vorzug seines Systems); Fig. 167 und 168 zeigt den Quer- und Längsschnitt durch einen zum Bleichen von ganzen Geweben bestimmten Apparat. Die mit den Greifern *D* versehene Walze *B* schafft mit Unterstützung der Walzen *V U* und *Y* das Gewebe über die mit den Platinelektroden bewickelten, halbkreisförmig

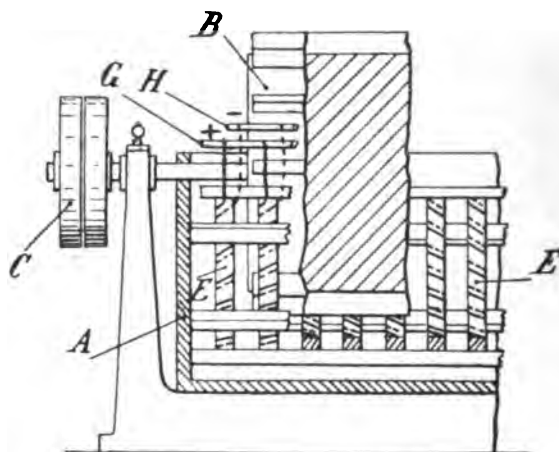


Fig. 168.

gebogenen Hartgummistäbe hinweg durch die Bleichflüssigkeit hindurch. Die durch die Bewegung des Gewebes hervorgerufene Flüssigkeitsströmung soll genügen um eine Erwärmung hintanzuhalten. Dass Tailfer mit seinen Apparaten keine korrekten Untersuchungen angestellt haben kann, geht aus dem Satze hervor: Le fil sera aussi soumis à l'action de l'oxygène à l'état naissant, qui agira, soit directement, soit combiné, avec le chlore.

Hermite macht in der gleichen Zeitschrift (1901 S. 60) darauf aufmerksam, dass er das Prinzip der Bleicherei im Elektrodengefäss selbst schon 1883 patentirt und die Methode später in vielen Patenten vervollkommnet habe. 1885 habe er die Antwerpener Ausstellung mit diesen Apparaten beschickt und eine Auszeichnung dafür erhalten. Ueber Hermite's Bleichverfahren vgl. Engelhardt's lehrreiche Abhandlung in Elektroch. Zeitschr. **6**. 256. Ebenda und Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 882 auch über Vogelsang.

Die Londoner Electr. Rev. vom 15. Juni 1901 enthält eine kurze Beschreibung der Bleichverfahren von Hermite, Brochoki und Leclanché. — Brigg's Apparat arbeitet nach Electr. World 1901, II, S. 647 mit Diaphragmen. Das Bleichgut wird in die Anodenkammern hineingebracht. — Kurze, nur Bekanntes enthaltende Notizen im Electrochemist 1901, S. 4.

Brochet beschreibt (L'ind. électr. chim. **4.** 101) die Verfahren von Hermite, Corbin, Kellner, Haas und Oettel. Er versucht die Betriebskosten für die verschiedenen Verfahren festzustellen. Ein kurzes Referat hierüber im Rep. der Chem. Ztg. 1901, S. 75, eine Uebersetzung in der Elektroch. Zeitschr. **7.** 263. Günstige Zahlen ergeben sich hiernach besonders für den Apparat von Corbin. Siehe dagegen Electrochemist 1901, S. 4.

Die Burgess Sulphite Fiber Co. in Berlin Falls U. S. benutzt nach Kershaw[1] zur Erzeugung von Bleichlaugen für Cellulose eine Modification der Le Sueur Zelle. Nach der gleichen Quelle sind in Havanna erfolgreich elektrolytisch erzeugte Calciumhypochloritlösungen für Desinfektionszwecke mit einem Apparate von Woolf 18 Monate lang dargestellt worden — eine Bestätigung der in den neunziger Jahren vorgenommenen Versuche nach Hermite's System in Ipswich, Lytham, Worthing etc.

Huber hat (Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 396) ein Verfahren zur Bestimmung des Alkaligehaltes von Lösungen bei Gegenwart von Hypochloriten, Chloraten und Chromaten beschrieben. Er reduzirt das Hypochlorit bezw. die unterchlorige Säure mit neutralem Natriumsulfit oder neutralem Natriumthiosulfat. Förster hat (ebenda 451) die Brauchbarkeit des letzteren Mittels bezweifelt, da es unter dem Einflusse des Hypochloritsauerstoffes freie Schwefelsäure giebt, wie sich leicht nachweisen liess. Geeignet sei jedoch Wasserstoffsuperoxyd zur Reduktion der Hypochlorite in neutraler Lösung (ebenda 491).

Die von Tiesenholdt entdeckte Reaktion: $NaCl + HOCl \rightleftarrows NaOH + Cl_2$ könnte in der elektrolytischen Hypochloriterzeugung hie und da von Wichtigkeit sein (J. pr. Ch. [2] **63.** 30). Förster bestreitet, dass der Vorgang reversibel sei (ebenda 141).

Chlorate.

Auch die Erfindung der elektrolytischen Chloraterzeugung verdanken wir Charles Watt (siehe unter Chlorkali-Zerlegung).

Die im vorigen Abschnitte erwähnten Apparate der Firma Schuckert & Co. in Nürnberg ergeben, mit höherer Temperatur

1) The Mineral Ind. **9.** 562.

betrieben, direkt Chloratlösungen mit guten Nutzeffekten. Die Firma hat ein Verfahren zur Gewinnung von Natriumchlorat ausgearbeitet, nach welchem, in ganz analoger Weise wie bei Kaliumchlorat, das Natriumchlorat durch einfaches Auskrystallisiren aus den elektrolysirten Lösungen in reiner Form gewonnen wird, wodurch die umständliche Eindampfarbeit in Vacuum-Verdampfanlagen vermieden ist.

Imhoff, Raschen und die United Alkali Company elektrolysiren 70° C. heisse, alkalische Lösungen der Alkali- oder Erdalkalimetall-Chloride mit Anoden von Gitterform, die aus Platin- oder Platiniridiumdrähten oder -Streifen zusammengesetzt und Nickelkathoden gegenübergestellt werden.[1] (Engl. Pat. Nr. 19120 von 1900).

Gibbs (Am. Pat. Nr. 665426 und 27. Identisch mit Newton [National Electrolytic-Compay, Niagara Falls] Engl. Pat. Nr. 393 von 1901) erörtert seine Methode zur Darstellung von Chloraten in zwei umfangreichen und fast gleichlautenden Patentschriften. Sein Elektrolyseur besteht, kurz gesagt, aus mehreren schmalen, hohen, unter Verwendung von (wohl durch Corbin für diese Zwecke zuerst empfohlenen) Mittelleiterelektroden hintereinandergeschalteten Kammern.

Fig. 169 zeigt einen Querschnitt durch eine Gibb'sche Zellenserie, Fig. 170 einen hierzu senkrechten Schnitt nach der Linie 2, 2. Zwischen kräftigen, ganz oder theilweise mit Bleiblech belegten und durch Dichtungsstreifen *F* von einander isolirten Rahmen aus geeignetem Material, z. B. Holz, werden dicke, als Stützplatten für die Anodenbleche und als Stromzuführungsplatten dienende Bleibleche *D* eingeklemmt, deren jedes auf einer Seite mit einem dünnen Platinanodenblech *E* belegt ist. Stützplatte und Anodenblech zusammen bilden eine zwei benachbarten Zellen gemeinsame Zwischenwand. Die Kathoden *C*, vertikal stehende Kupferdrähte von etwa 6 mm Durchmesser (siehe Fig 170), sind in nächster Nähe der Anoden, durch horizontale Isolirstücke *O*, *O* vor Berührung mit ihnen geschützt, angebracht. Der Raum zwischen den Kathodendrähten *C* und der nächsten Stützplatte *D* wird ganz oder theilweise mit Blei ausgefüllt.[2] Der Bleibelag der Rahmen stellt eine metallische Verbindung zwischen der Kathode jeder Zelle mit der nächsten Stützplatte her, so dass alle diese Theile durch kathodische Polarisation gegen den zerstörenden Einfluss der Lösung geschützt sind. Durch die bis zum Boden herabreichenden Trichterröhren *G* strömt kalte, frische Salzlösung zu, durch *H* läuft die heisse Elektrolytlauge ab; an derselben Stelle entweichen auch die entwickelten Gase.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 924.

2) In Fig. 166 ist, der Deutlichkeit halber, dieser zwischen *C* und *D* befindliche Raum freigelassen.

Die Platinbleche E können sehr dünn genommen werden, da sie nur einseitig als Elektrode wirken, während sie anderseitig auf ihrer ganzen Fläche den Strom aus der Stützplatte aufnehmen. Der positive Strom nimmt also folgenden Weg: Stützplatte → Anodenblech → Elektrolyt → Kathodendrähte → Bleibelag des Rahmens →

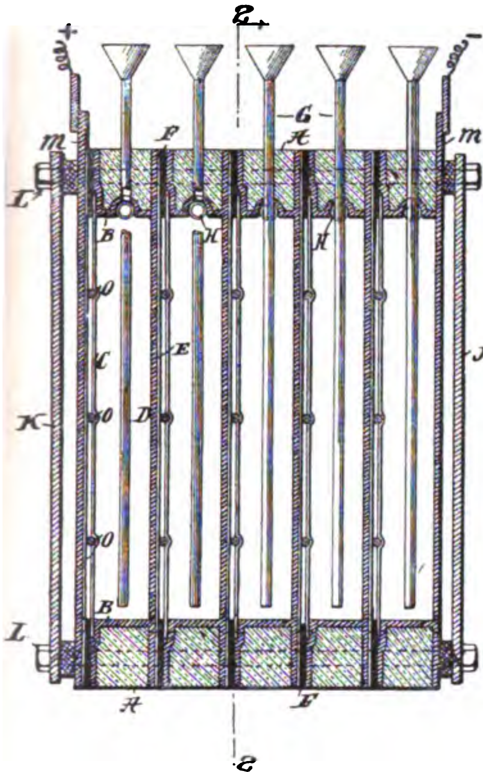


Fig. 169.

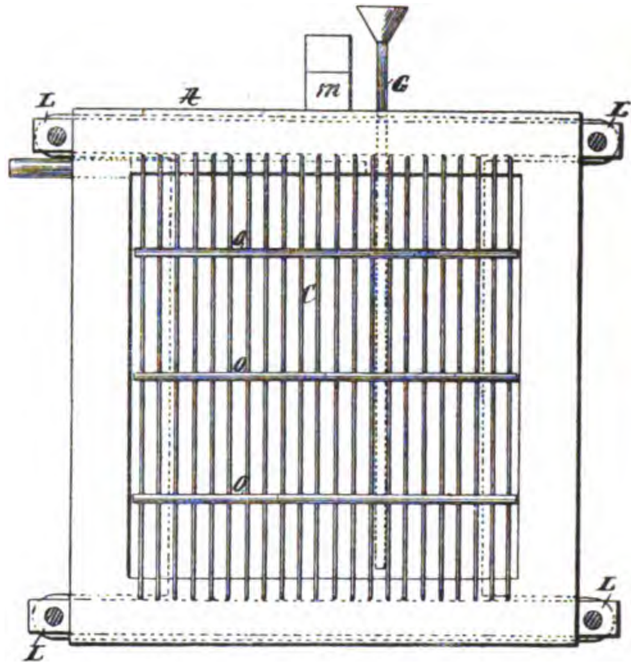


Fig. 170.

folgende Stützplatte u. s. w. Die Verwendung drahtförmiger Kathoden hat sich deshalb als besonders vortheilhaft erwiesen, weil die Wasserstoffblasen von diesen mit grosser Leichtigkeit abgleiten, während der Wasserstoff an ebenen Kathoden gern anhaftet, den Stromquerschnitt verkleinert und den Uebergangswiderstand erhöht.[1]

Je nach der zur Verfügung stehenden Spannung können beliebig viele Einzelzellen durch Verschraubungen L zu einem Serienbade vereinigt werden.

1) Das ist eine unrichtige Auffassung. Es kann sich hier nur um eine Reduktion der Ueberspannung handeln.

Fig. 171 zeigt schematisch die Anordnung einer kompletten Anlage zur Gewinnung löslicher Chlorate nach Gibbs. Aus dem Vorrathsgefäss T fliesst durch den Heber X die Salzlösung in die Elektrolysatoren P, aus diesen strömt sie nach den Kühlbottichen Q, Q', in welchen sich das Chlorat ausscheidet, während die Mutterlauge durch die Pumpe S nach T zurückbefördert wird.

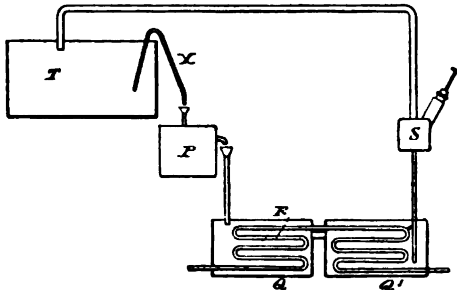


Fig. 171.

Die besten Stromausbeuten werden unter den angegebenen Stromverhältnissen bei einer solchen Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstromes erzielt, dass die Lauge beim Austritt aus P $1\,^1/_2$ bis $1\,^3/_4\,\%$ Chlorat enthält. Der Flüssigkeitsraum jeder Zelle wird vortheilhaft so bemessen, dass 2—4 ccm auf 1 qcm Elektrodenoberfläche entfallen. Grössere Räume erschweren das Einhalten der günstigen Temperaturen. (Angaben über die Badspannung fehlen.) Die anodische Stromdichte (46 Amp./qdm) wird so hoch bemessen, dass die Stromwärme ohne die sonst übliche äussere Wärmezufuhr genügt, um alles Hypochlorit zu zerstören. — Kershaw beschreibt (im Electrician **48**. 304) die von der National Electrolytic Comp. in Niagara Falls seit 1898 benutzten Zellen nach Franchot und Gibbs.

Nach Swan (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 949) sind in der Praxis der Chloraterzeugung fünf verschiedene Zellentypen in Gebrauch, die sich aber nur in Einzelheiten unterscheiden. Die Zahl der Chlorat produzirenden Werke ist zur Zeit zehn, sieben davon in Europa.

Chloratwerke in Europa 1900 bis 1901.

Firma	Ort	Kraft	Pferdestärken verfügbar	Pferdestärken benutzt	Ausbeute 1900 in Tonnen
Corbin et Cie.	Chedde	Wasser	12 000	9 000	4 500
Société d'Électro-chimie	St. Michel de Maurienne	„	4 000	?	?
„ „	Vallorbe	„	3 000	?	?
Superphosphat Fabriks Aktiebolag	Mansboe	„	4 600	?	?
„ „ „	Alby	„	?	?	?
Korsortium f. elektroch. Industrie	Golling	„	4 500	?	?
Gesellschaft f. elektroch. Industrie	Turgi	„	800	600	?

Die sieben Werke haben über 28000 Pferdekräfte für die Chloratfabrikation zur Verfügung, ihre Ausbeute betrug 1900 etwa 9000 t.[1]

Der Preis des Chlorates ist seit Einführung des elektrolytischen Prozesses sehr, von 1,1 Mk. auf 0,65 Mk. pro kg gefallen. Dadurch ist diese Industrie weniger lohnend geworden, so dass manche Chloratfabriken zu anderen Fabrikationszweigen übergegangen sind. — Die elektrolytische Chloratproduktion Europas wird von L'ind. électr.-chim. 1901, S. 20 auf 12000 t geschätzt. Lunge[2] giebt einige Daten über die Entwicklung dieser Industrie in Frankreich und der Schweiz. „In der Fabrik der Société d'Électro-chimie in Vallorbe waren die Bäder anfangs mit Diaphragmen versehen, aber die Erfahrungen im Grossbetriebe zeigten, dass es vortheilhafter sei, ohne poröse Zwischenwand zu arbeiten, was dann später auch durch Laboratoriumsuntersuchungen bestätigt wurde (!) Das Ausbringen war 1 kg Kaliumchlorat pro 24 Pferdekraftstunden. Das Produkt war im ersten Anlaufe gleich sehr rein und wurde durch eine einzige Krystallisation auf 99,8 % gebracht. 1892 wurde die ursprünglich mit 100 Kw. arbeitende Fabrik bedeutend vergrössert. Ganz unabhängig davon wurde 1895 eine andere Fabrik zu Turgi an der Limmat von der Gesellschaft für elektrochemische Industrie Turgi gebaut. — Zur Zeit werden in der Schweiz 3200 Pferdestärken zur Fabrikation von Kalium-, Natrium- und Baryumchlorat verwendet. Die Energie- und Stromausbeute hat sich wesentlich verbessert. Die Jahresproduktion der Schweiz beträgt etwa 1800 t und die Zahl der beschäftigten Personen etwa 120. — Erst später entstanden die Fabriken in Savoyen, Schweden etc. Das meiste Kaliumchlorat wird zur Herstellung von Zündhölzchen und in der Pharmacie, das Natriumchlorat, dessen Preis nur etwa 10 Frcs. höher steht, ausschliesslich in der Färberei und im Zeugdruck verwandt. Für dieses letztere Produkt ist die Schweiz weniger günstig als andere Länder gelegen, weil der Preis des Kochsalzes hier verhältnissmässig hoch ist, während sie für den Bezug des (ausschliesslich aus Stassfurt stammenden) Chlorkaliums eher günstiger als Savoyen und Schweden gestellt ist. Der Verbrauch an Chloraten in der Schweiz beträgt 60 – 70 t. Alles andere wird exportirt."

Kurze, aber wichtige Angaben über das Verfahren Corbin's und dasjenige Hulin's bei Haber (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Heft 8

---

1) Kershaw (The Mineral Ind. 9. 561) schätzt die überhaupt zum Zwecke der Chloratproduktion ausgebauten elektrolytischen Anlagen auf 40000 HP. und die jährliche Produktion auf 12000 t.

2) Zur Geschichte der Entstehung und Entwicklung der chemischen Industrie in der Schweiz S. 24.

und 9; siehe auch Kershaw, Engineering and Mining Journ. 67. 497 und 677). Kurze Notizen ferner in Electrochemist 1901, S. 74. Die nach Gall und Montlaur arbeitende Fabrik der Soc. d'Électro-Chimie in St. Michel de Maurienne und die von Bergès, Corbin & Co. in Chedde (Haute Savoie) erzeugten 1899 3000 t $KClO_3$ elektrolytisch, während die Produktionsfähigkeit 4500 t betrug. Rein chemisch wurden 1899 in Frankreich nur 850 t erzeugt. — Die letztgenannte Gesellschaft erzeugt in Chedde auch ihre Elektroden selbst (siehe auch Jahrbuch 7. 449).[1]

Atkins hat drei Patentschriften (Engl. Pat. Nr. 15282 von 1900, Nr. 5661 von 1901 und Nr. 5596 von 1901) veröffentlicht,

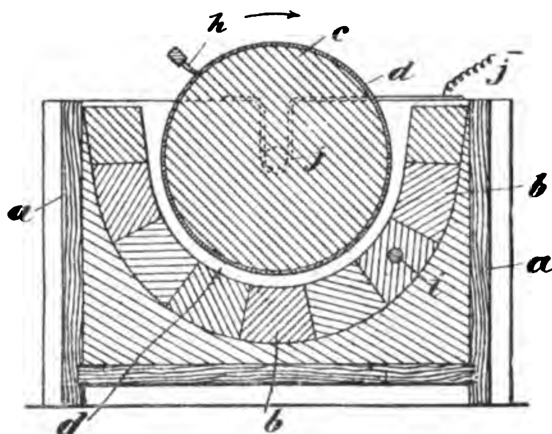


Fig. 172.

in denen er sein Verfahren zur Darstellung von Chloraten und Chlor und zur Behandlung von Erzen mit Chlor beschreibt. Der Elektrolyseur besteht aus einem halbcylinderförmigen Holztrog der mit Kohleanoden ausgelegt ist, und aus einer konzentrischen, in ihm rotirenden, mit Bleiblech *d* umkleideten, cylinderförmigen Kathode. Zwischen beiden zirkulirt langsam eine Kochsalzlösung, deren Elektrolyse so geleitet werden soll, dass schliesslich 1 Theil Chlorat auf 3 Theile Kochsalz vorhanden sind. Siehe den Querschnitt Fig. 172.

Chlor und Alkali.

Drei wichtige, von den betheiligten Fabriken inspirirte Publikationen über Hargreaves-Bird, das Glockenverfahren und den Acker'schen Apparat, die fast gleichzeitig zu Beginn des Jahres 1902 erschienen sind, können erst im nächstjährigen Berichte berück-

1) Die für die Chloratindustrie sehr wichtige Arbeit von E. Müller ist auf S. 328 besprochen.

sichtigt werden. Aus dem Jahre 1901 fehlen derartige zahlenmässig belegte Angaben bis auf diejenigen in einer Notiz von Seibert (s.w.u.), die jedoch nichts Neues bringt. Wir haben Gelegenheit gehabt, eine maassgebende Persönlichkeit über die Ursachen zu befragen, welche Veranlassung geben, jede, auch die unverfänglichste Auskunft über diese Fabrikation zu verweigern, und die Antwort erhalten: „Nicht das ist maassgebend, dass wir befürchten, die inländische Konkurrenz würde aus unseren Mittheilungen Nutzen ziehen. Mit unseren deutschen Wettbewerbern haben wir uns, was Absatz, Produktion und Preise im Inlande anbelangte, stets geeinigt. Das wird voraussichtlich auch dann so bleiben können, wenn wir unsere Erfahrungen in der Fabrikation austauschen. Aber ganz anders liegt die Sache, sobald wir auf dem Weltmarkt mit der Auslandskonkurrenz zu kämpfen haben. Wir haben nicht die geringste Veranlassung, unsere mit enormem Kapital und vieljähriger Arbeit erkauften Resultate ausländischen Fabrikanten zur freien Verfügung zu überlassen, welche nur darauf warten, die Früchte fremden Fleisses zu ernten, und die uns dann im Export unserer Waare schwer schädigen würden“. Wenn wir diesen Standpunkt im Interesse unserer Leser auch lebhaft bedauern, so müssen wir ihn im Interesse unserer Industrie ganz und gar theilen und wünschen, dass die vom Auslande her wiederholt unternommenen Versuche, sich auf nicht ganz einwandsfreie Weise Einblick in den Gang der Fabrikation zu verschaffen, denselben negativen Erfolg haben mögen, wie die gleichen Versuche gegen unsere heimische Theerfarbenindustrie.

Das lässt sich mit ziemlicher Sicherheit sagen: Das Griesheimer Diaphragmenverfahren und der Quecksilberprozess Kellner's, wahrscheinlich auch das Aussiger Glockenverfahren, arbeiten bez. Energie- und Stromausbeute ohne wesentlichen Unterschied, bez. Reinheit des Chlors und Alkalis mit Differenzen, welche die Verwendungsweise oder den Preis der Produkte verschiedener Herkunft nicht im Mindesten beeinflussen. Dass das Natron Kellner's an Reinheit solches anderer Herkunft übertreffen muss, ist selbstverständlich, für seine Verarbeitung ist das aber ziemlich gleichgültig, denn der relativ geringe Chlorgehalt des Alkalis der anderen Fabriken wird niemals beanstandet. Auch die noch allgemein verbreitete Ansicht, das an Platinanoden entwickelte Chlor habe, z. B. bei der Chlorkalkbereitung, Vorzüge gegenüber dem an Kohleanoden entwickelten, ist ganz und gar irrig und wohl darauf zurückzuführen, dass keine Klarheit über die Gründe herrscht, welche Kellner veranlassen, nur Platinanoden zu verwenden. Von einem störenden Kohlensäure-

gehalt ist keine Rede. Der Verschleiss der Kohleanoden ist im Gegentheil äusserst gering. Wir haben in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 925 positive Angaben über die Lebensdauer der Kohleanoden in Aussig und von anderer hochgeschätzter Seite wird uns bestätigt, dass die Haltbarkeit dieses Theiles der Elektrolyseure auch beim Diaphragmenverfahren niemals wesentliche Schwierigkeiten bereitet hat. Diese Frage war in der Technik entschieden, lange bevor man anfing, sich in den wissenschaftlichen Laboratorien mit dem Gegenstande zu beschäftigen. Die vergleichende Schätzung der Rentabilität der verschiedenen Systeme ist vielmehr eine Frage der Kosten bei der ersten Einrichtung, insbesondere des Raumbedarfs, der Höhe der Reparaturen[1] und des Erfordernisses an Bedienungsmannschaft. Die Rentabilität des elektrolytischen Verfahrens überhaupt aber ist abhängig von der Möglichkeit, das erzeugte Chlor mit Gewinn zu verarbeiten. Chlorkalk lässt kaum mehr einen bescheidenen Verdienst zu; nur da, wo die Verhältnisse den Absatz in der Umgebung des Produktionsortes begünstigen, kann mit erheblichem Nutzen gearbeitet werden; ein treffendes Beispiel für letzteren Fall liefert die Fabrik der bosnischen E. A. G in Jajce, welche mit der Kellner'schen Apparatur Aetznatron und Chlorkalk erzeugt und beide Präparate schlank und zu guten Preisen absetzt.

Die in Europa elektrolytisch arbeitenden Alkali- und Chlorkalkwerke hat Swan in seinem mehrfach erwähnten Vortrage tabellarisch zusammengestellt (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 955). Die nebenstehende Tabelle ist sehr unvollständig, da Swan über verschiedene grosse Fabriken, z. B. Griesheim und Aussig, nichts hat in Erfahrung bringen können.

Ueber die Verhältnisse in der Schweiz, wo Aetznatron nur elektrochemisch erzeugt wird, macht Lunge Angaben in seiner auch unter „Chlorat“ erwähnten Broschüre. Das kleine Werk wird nicht überall zugänglich sein und wir reproduziren deshalb den hierher gehörigen Passus: „Es wäre ein grosser Vortheil, wenn die Schweiz nicht nur ihren eigenen Bedarf an Soda und Chlorkalk decken, sondern auch als Ausfuhrland dafür auftreten könnte. Zwar ist das Kochsalz bei uns nicht sehr billig, aber dieses Hinderniss wäre schon zu überwinden, wenn nicht von den Kantonen eine prohibitive Steuer darauf gelegt würde. — Ein Nachtheil der Elektrolyse ist es freilich, dass dabei nothwendiger Weise $2^1/_2$ Mal so viel Chlorkalk

1) Die Angabe von Schmidt (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 885): 24000 Frs. Ausgaben für Elektroden- und Diaphragmenverschleiss pro Jahr bei einer 500 P. S.-Anlage ist unzweifelhaft viel zu hoch gegriffen.

Alkali- und Bleichwerke in Europa 1900—1901.

Firma:	Ort	Kraft	Pferdestärke verfügb.	Pferdestärke benutzt	Produktion 1900 in Tonnen	
Bosnische Elektricitäts-A.-G.	Jajce	Wasser	9200	1000	?	
Castner Kellner Alkali Comp.	Weston Pront	Dampf	4000	?	?	
Elektrochemische Werke	Rheinfelden	Wasser	3500	?	?	
„ „	Bitterfeld	Dampf	3000	?	?	
Soc. des Soudières Electrolytiques	Les Clavaux	Wasser	2600	steht	?	
Soc. ital. di Elettrochim. Volta	Bussi	„	2800	im Bau	—	
Soc. anon. Elektra del Besaya	Barcena	„	2400	„ „	—	
					Alkali	Chlorkalk
Solvay et Comp.	Jemeppe	Dampf	1500	1000	630	1360
Deutsche Solvay-Werke	Osternienberg	„	1500	1000	1435	3338
Lubimoff Solvay et Comp.	Donetz	„	1500	im Bau	—	—
Soc. des Usines de Produits Chimiques de Monthey	Monthey	Wasser	1500	680	1000	2500
Akcyjne Fowarcystons Elektrycznon	Zombkowice	Dampf	1200	1200	1250	2550
Soc. anon. Suisse de l'Ind. électr.-chim. Volta	Chèvres	Wasser	1000	500	600	1440
The Electrolytic Alkali-Co.	Middlewich	Dampf	1000	?	?	?

In Summa 14 Werke mit 13700 PS in Dampf- und 23000 in Wasserkraft, zusammen 36700. Neun Werke haben keine Auskunft gegeben, doch findet man bei Kershaw[1] eine ganze Anzahl ergänzender Daten. Wir werden diese Quelle im Folgenden öfters benutzen.

als kaustische Soda gemacht wird, und daran nicht viel zu ändern ist, da keine wirklich erhebliche, anderweitige Verwendung für Chlor besteht. (Chlorsaure Salze stehen natürlich in diesem Falle ausser Frage.) Bei der 1900 bei Gelegenheit der Versammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich veranstalteten Ausstellung waren Monochlorbenzol, Chlorphosphor, Chlorschwefel, Benzylchlorid und reine Salzsäure zu sehen, die mittels Elektrolytchlores dargestellt und als wirkliche Handelsprodukte angeboten waren; auch flüssiges Chlor könnte ja gemacht werden, aber alles dies geht nicht in grossen Mengen. — Für die Elektrolyse des Chlornatriums bestehen in der Schweiz zwei Anlagen, die eine (Soc. Volta zu Vernier bei Genf), die den Strom des benachbarten städtischen Elektricitätswerks von Genf erhält, die andere zu Monthey[2], welche mit einer Wasserkraft

---

1) The Mineral Industrie 9. 598.

2) Nach Kershaw, The Mineral Ind. 9. 601 wird hier nach dem Griesheimer System gearbeitet „but this is without the sanction of the Griesheim Co". Herr Professor Lepsius in Frankfurt a. M. bestätigt uns, dass das in Monthey ausgeübte Verfahren ohne Wissen und Wollen der Fabrik Elektron aus Griesheim — übrigens in sehr mangelhafter Weise — nach dort übertragen wurde.

der Visp und mit derjenigen des Avançon bei Bex arbeitet. Die Gesammtkraft dieser Werke beläuft sich auf 2000 PS., wovon 1600 für Elektrolyse verwendet werden dürfen. Dies entspricht einer Erzeugungsmöglichkeit von 3000—3500 t 70% kaustischer Soda und 7000—8000 t Chlorkalk. Wieviel davon bis heute wirklich ausgenutzt wird, ist nicht bekannt. Nach einer Mittheilung der Fabrik zu Monthey in der Revue de l'Électricité 1900, **9**. 140, habe sie eine Stromausbeute von 88, 3% der Theorie erreicht, nämlich 1,32 g NaOH pro Amp.-St. (bei einer Klemmenspannung von 3,257 Volt pro Bad, 405 g pro Kw.-St). Die in beiden Fabriken angewandten Verfahren sind von einander verschieden, aber beide arbeiten mit Diaphragmen und Kohleanoden. Die zu überwindenden Schwierigkeiten waren sehr grosse, und es ist unbekannt, bis zu welchem Grade sie überwunden worden sind. Notorisch bringen aber beide Fabriken seit Ende 1899 erhebliche Mengen von Chlorkalk und Aetznatron in den Handel, das letztere von grosser Reinheit, nämlich mit nur 2—3% NaCl. Die Arbeiterzahl beider Fabriken zusammen beträgt etwa 150. — Bemerkenswerth ist, dass die Einfuhr von Chlorkalk nach der Schweiz 1900 nur wenig mehr als 1899 betrug (13475 q gegenüber 12964 q), die Ausfuhr dagegen den Sprung von 3772 auf 12753 q machte." — Die Mittheilung in der Chem. Ztg. 1901, S. 1004, nach welcher das angeblich in Monthey ausgearbeitete Verfahren von einem grossen deutschen Konsortium erworben worden sei, an dessen Spitze eine der bekanntesten deutschen Fabriken stehe, ist unrichtig.

Was Frankreich anbelangt, so tragen wir zu dem Berichte im Jahrb. **7**. 448 nach:[1] Die nach dem Griesheimer System arbeitende Fabrik der Comp. industr. des prod. chim. in Lamothe Breuil (Oise) hat eine Jahresproduktion von 2000 t Natron und 4500 t Chlorkalk. In Bozel (Savoyen) wurde eine elektrolytisch arbeitende Fabrik der Comp. des Fives-Lilles erbaut. Der Hulin-Prozess in Clavaux ist schon lange aufgegeben worden (vgl. auch Kershaw, London Electrician 1901, **48**. 20 und Mineral Industry IX, S. 600). Die Volta Lyonnaise wird angeblich auch flüssiges Chlor darstellen. Die Versuchsanlage[2] der Comp. de St. Gobain in Chauny bei Paris, die, wie Guillet berichtet, mit 150 PS. arbeitete und gute Resultate ergab, ist nach El. World **37**. 249 ausser Betrieb gekommen, da sich herausstellte, dass sie für einen ökonomischen Betrieb zu klein war, und

1) Guillet, Monit. scient. 1901. S. 81. Vgl. auch Bernard und Gloess ebenda 1. ff.

2) Nach Hargreaves-Bird.

weil auch die maschinelle Anlage zu Störungen Veranlassung gab (?!). Die Anlage soll jedoch an derselben Stelle auf das 5fache vergrössert, aber erst nach Inbetriebsetzung der Fabrik in Middlewich wieder in Betrieb genommen werden. — Kurze Notiz über die Soc. électr.-chim. de Giffre Chem. Ztg. 1901, S. 1175.

In England ist im Berichtsjahre die ganze Neuanlage der Castner-Kellner-Comp. in Weston Point in Betrieb gekommen. Dorthin ist auch die Natriumfabrik verlegt worden. Das Resultat des Jahres 1900 blieb hinter dem des Vorjahres erheblich zurück. Die an die Vereinigung mit der Aluminium Comp. Ltd. geknüpften Erwartungen haben sich nicht erfüllt. Die Fabrikation von Natrium musste vorübergehend eingestellt werden.[1] — Die Resultate der Electrolytic Alkali Comp. (Hargreaves-Bird) in Middlewich sind gute gewesen. Die Gesellschaft verarbeitet loco erbohrte Salzsohle aus einem Salzlager von praktisch unerschöpflicher Mächtigkeit. Die Fabrikation begann im April 1901 mit 36 Zellen, nachdem die Versuchsanlage in Farnworth gut gearbeitet hatte. Die geplante Vergrösserung sollte Anfang 1902 in Betrieb kommen.[2] Die Stromausbeute soll 93,5% erreichen (?).[3]

Das Glockenverfahren scheint jetzt auch in Deutschland in Aufnahme zu kommen (Neu-Stassfurth, Berlin. Vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 7. 925).

Einen grossartigen Aufschwung nimmt die elektrolytische Alkali-Industrie in Amerika. Neben dem Industrie-Centrum am Niagara entwickelt sich ein zweites bei Sault-Saint-Marie (Ontario). Dort befindet sich bereits eine Fabrik der American Alkali Works (System Rhodin, nach Kershaw) mit 10000 PS. in Betrieb. Andere grosse, zum Theil für dieselbe Industrie bestimmte Wasserkraftanlagen sind im Bau bei Conewango am Susquehana (40000 PS.), in Nordcarolina am Catawba (20000 PS.) und am Kalamazao (Mich., 40000 PS. Chandler, nach L'Électricien 1901, **22**. 298).

Der Electrochemist[4] verzeichnet als Alkali-Werke am Niagara:

Matthieson Alk. Works (Castner)
Niagara Electrochem. Comp.
Ampère „ „
Oldbury „ „

Ausserdem arbeitet dort die American Alkali Co. und die Ackers Prozess Parent Co.

---

1) Vgl. Lond. El. Rev. 1901, II, S. 776.
2) Vgl. ebenda S. 605. Chem. Ztg. 1901, S. 1022.
3) El. World **37**. 249.
4) von 1901, S. 191.

Im Einzelnen sei nach Kershaw bemerkt: Die Matthieson Alkali Co. erbaute ihre Anlagen 1896/97, betrieb sie aber erst seit Oktober 1899 mit der ganzen verfügbaren Kraft von 2000 HP. 1900 wurde sie mit der Castner Electrolytic Alkali Co. vereinigt und soll auf 6000 HP. ausgebaut werden. Die Electrochemical Co., die in Rumford Falls von 1892—1899 arbeitete, stellte mit dem Fallen der Preise für Natron uud Chlorkalk ihren Betrieb ein, nahm ihn aber auf dem Werke der Burgess Sulphite Fibre Co. in Berlin Falls N. H. wieder auf. Mit 700 EHP. werden in 24 Stunden daselbst 16 t Kochsalz zerlegt; die tägliche Produktion des Werkes an Cellulose beträgt 225 t Trockengewicht. Nach Weightman soll da selbst das Elektrolytchlor direkt zum Bleichen des Holzstoffes ver wandt werden.

Ueber die Aussichten des Leblanc Prozesses im Kampfe mit dem elektrolytischen Verfahren siehe Auer.[1] Vgl. ferner Elbs[2], Swan.[3]

Bei dem grossen Interesse, welches der Gegenstand für unsere Technik hat, sei uns gestattet, den kurzen Auszug aus einer Patent schrift von Charles Watt[4], auf die Kershaw[5] zuerst aufmerksam gemacht hat, der besonderen Beachtung des Lesers zu empfehlen. Watt muss hiernach als der Erfinder der elektrolytischen Erzeugung von Hypochlorit und Chlorat ohne Anwendung eines Diaphragmas und der Zerlegung von Kochsalzlösung unter Benutzung eines solchen angesehen werden. Das Patent enthält daneben eine grosse Zahl Einzelheiten, deren Bedeutung erst viele Jahre später, nachdem sie von neuem erfunden worden waren, hervorgetreten ist.

A. Diaphragmenverfahren.

Wenn man von den wenig bekannten Seifendiaphragmen Kellners und Kollers absieht, welche möglicher Weise noch einmal Bedeutung erlangen können, so hat man zu unterscheiden zwischen:[6] 1. dem Griesheimer Verfahren, welches in 10 europäischen Fabriken ausgeübt und nach welchem bei weitem die grösste Menge Elektrolytchlores hergestellt wird; es wird von der Gesellschaft Elektron selbst in zwei Werken in Griesheim, in zwei grossen Fabriken in Bitterfeld und mit Hülfe von

1) Chem. Ztg. 1901. 48.
2) ebenda S. 1171.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 949.
4) Engl. Pat. Nr. 13755 von 1851.
5) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 879.
6) Vgl. auch Lond. Electr. 48. 125.

Wasserkraft in Rheinfelden-Baden betrieben. Es wird ausserdem in Deutschland von der Badischen Analin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., von den Consolidirten Alkaliwerken in Westerregeln, im Auslande in Lamotte-Frankreich, in Flix-Spanien (Wasserkraft des Ebro), in Slawjansk-Russland benutzt. Diese Fabrikationen werden theils auf Aetznatron bezw. Soda, theils auf Aetzkali bezw. Pottasche betrieben. Ausserdem wird Chlor in flüssigem und Wasserstoff in komprimirtem Zustande hergestellt.[1] 2. dem von Le Sueur, das seit 1892 in Rumford Falls U. S. A. angewandt wird. Diese Zelle ist mit einem horizontalen Diaphragma versehen[2], dessen Lebensdauer mit 6 Wochen angegeben wird. In der letzten Zeit ist die Anlage nach Berlin Falls, New Haven verlegt worden (s. w. o.). 3. dem von Hargreaves-Bird, welches durch „nicht eingetauchte" Kathoden charakterisirt ist. Die Diaphragmen werden hier aus Portland-Cement und Wasserglas angefertigt; ihre Lebensdauer beträgt etwa 40 Tage.[3] 4. dem von Outhenin Chalandre mit schräg gelegten Rohrdiaphragmen.

Allen, Moore, Ridlon und Quincy (Lake) haben[4] eine bereits im letzten Jahrbuch[5] besprochene verbesserte Zelle vom Typus Hargreaves-Bird beschrieben. Ihr Vorzug soll darin bestehen, dass im Gegensatz zu H. kein Dampf zum Abspülen der Natronlauge von den Kathoden-Drahtnetzen benöthigt wird, da durch das Diaphragma so viel Flüssigkeit hindurchfliesst, dass das Natron von dem hindurchgehenden „Wasser" fortgespült wird. — Es liegt auf der Hand, dass diese Angaben das Verfahren nicht gerade empfehlen können: Entweder sind die Diaphragmen wirklich so durchlässig, dass ein reguläres Abspülen stattfindet, und dann wird das Endprodukt viel Kochsalz neben Natron enthalten; oder sie sind von normaler Beschaffenheit, und dann muss man die Kathoden mit feuchtem Dampf abspülen, weil sonst die Energieausbeute ganz enorm beeinträchtigt wird.

De Brito e Cunha[6] will beim gewöhnlichen Diaphragmenprozess die Diffusion von Theilen der Kathodenlauge in den Anodenraum durch Einschalten eines zweiten Diaphragmas vermeiden. Zwischen den beiden porösen Wänden entsteht dann ein dritter Raum, durch welchen ständig erneuerte Salzlösung hindurchfliesst. Sie nimmt

---

1) Nach freundlicher Mittheilung von Herrn Prof. Lepsius in Griesheim.
2) Jahrb. 1. 213.
3) Vgl. Lond. Electr. 1897—1898, Februarhefte.
4) Im Engl. Pat. Nr. 4269 von 1900.
5) 7. 432. Identisch mit Am. Pat. Nr. 680191.
6) Engl. Pat. Nr. 16801 von 1900.

die in der Richtung nach dem Anodenraume diffundirenden Alkalimengen auf und führt sie fort, ehe sie in jenen gelangen können. Die Fig. 173 zeigt den Querschnitt, Fig. 174 die äussere Seitenansicht

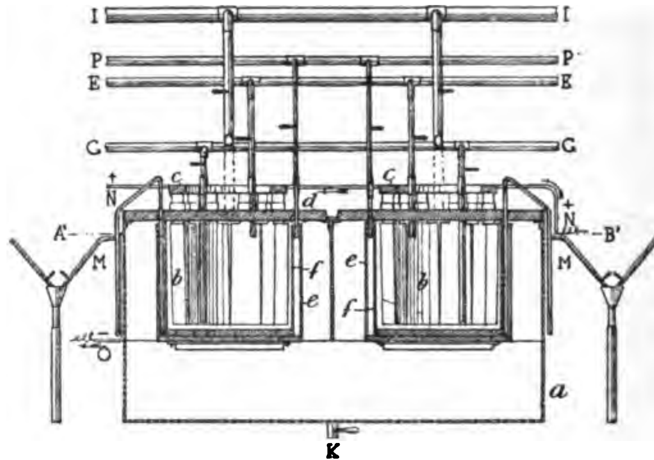


Fig. 173.

des Apparates mit cylinderförmigen Diaphragmen. *b* Anoden-, *a* Kathodenraum (das Gefäss selbst ist Kathode), *e* und *f* zwei stark

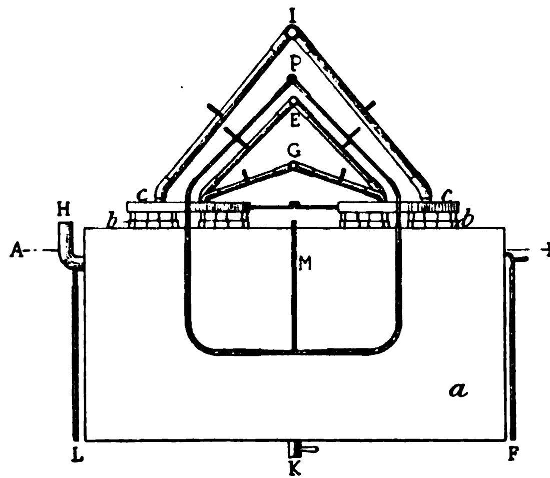


Fig. 174.

einander genäherte konzentrische Diaphragmen; zwischen ihnen zirkulirt eine aus *P* zu-, durch *M* abströmende Salzlösung. Aus *E* strömt frische Lösung in den Anodenraum, durch *G* läuft die verbrauchte ab. *J* ist

Chlorsammelrohr. Durch *F* soll dem Kathodenraume reines Wasser zufliessen, durch *K* und *L* läuft die Kathodenlauge ab. Der den Diaphragmenraum passirenden Lösung mengen sich die schlammförmigen Zersetzungsprodukte der Diaphragmen bei, die aus einer Mischung von Baryum- und Thonerdesilikat mit Wasserglas, Natron und Kochsalz hergestellt werden, und zwar indem die Mischung 6 Stunden lang auf 6 Atmosphären gepresst, dann heiss in Formen gegossen wird, worauf sie während des Abkühlens erhärtet. — Ueber die Zusammensetzung der Waschlösung, wie sie der Kürze halber genannt sei, fehlen Angaben. Frische Salzlösung von mittlerer Konzentration zu nehmen, würde grossen Salzverlust bedeuten, zumal die Waschflüssigkeit, wie aus dem Mitreissen der Diaphragmentrümmer hervorgeht, rasch strömt, also viel von ihr verbraucht wird. Die verbrauchte Anodenlösung wäre noch am vortheilhaftesten, aber sie leitet schlecht und bedingt einen Mehraufwand an Spannung. Dass der Waschraum so schmal als nur möglich genommen werden soll, deutet immerhin an, dass der Erfinder das letztere beabsichtigt. Man darf übrigens nicht vergessen, dass die kontinuirliche Erneuerung der Waschlösung die Alkalidiffusion in sie und damit den Verlust an Alkali vermehren könnte.[1]

In ganz anderer Weise benutzten Chaplin und Holloran ein Doppeldiaphragma[2] (siehe die Fig. 175). Dicht über der Kathode *K*

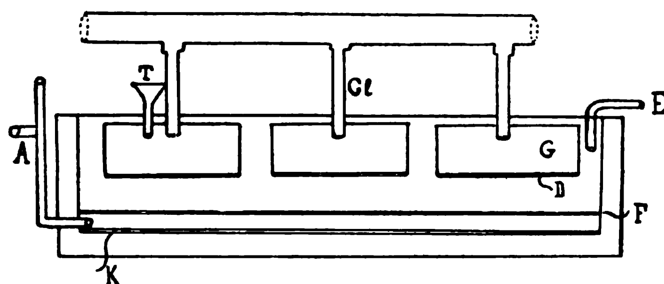


Fig. 175.

befindet sich ein sehr leicht durchlässiges Diaphragma, besser gesagt ein Filter *F*, welches der nach abwärts gerichteten Flüssigkeitsströmung so gut wie gar keinen Widerstand entgegensetzt. Darüber sind, in Glocken *G* vertheilt, die Anoden angebracht. Der Boden der Glocken ist mit den eigentlichen Diaphragmen *D* abgeschlossen. Den mit

1) Die Idee dieser Doppeldiaphragmen, die mit Hittorf's ältesten Versuchen gegeben war, kehrt auch sonst öfters wieder. Vgl. z. B. Palas und Cotta unter Kupfersulfat S. 446.

2) Uns liegt nur ein kurzer Auszug aus dem Am. Pat. Nr. 665064 vor.

Chlorableitungsrohren *G* versehenen Anodenkammern wird bei *T* festes, frisches Salz zugeführt, während die Kathodenflüssigkeit aus dem zwischen Filterplatte und Kathode befindlichen Raume durch *A* kontinuirlich abläuft. Durch *E* lässt man so viel Wasser in den Elektrolyseur einströmen, dass das Niveau der Flüssigkeit sich stets auf derselben Höhe befindet. Die Filterplatte dient hier dem Zwecke, die gegen die Kathode gerichtete Flüssigkeitsströmung auf dem ganzen Querschnitt gleichmässig zu vertheilen, ein Umstand, welcher das Einhalten eines möglichst geringen und konstanten Chlorgehaltes in der Kathodenlauge wesentlich erleichtert.

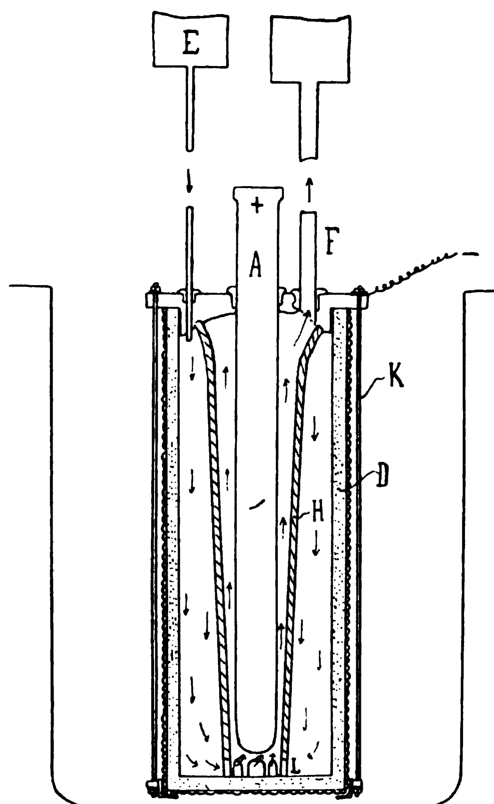


Fig. 176.

Zwischen diesen beiden zuletzt beschriebenen steht eine Konstruktion von Noble und Merry, über deren Verfahren[1] uns ebenfalls nur ein kurzer Auszug vorliegt (Fig. 176). Die Kathode *K* und das eigentliche Diaphragma *D* bilden konzentrische Cylinder. In letzterem sitzt ein zweites, einem umgekehrten Konus ähnliches, unten bei *L* offenes Hilfsdiaphragma *H*, in diesem die Anode *A*. Frische Salzlösung strömt unter starkem Ueberdruck in der Richtung der Pfeile aus *E* durch den Raum zwischen den Diaphragmen nach unten, dann durch *L* nach oben. Der verbrauchte Elektrolyt entweicht gemeinsam mit dem Chlor durch das Rohr *F*.

Hathorne's Zersetzungsapparat[2] bietet nichts Neues (Fig. 177). In dem Behälter *B* hängt eine cylinderförmige, perforirte Blech-

1) Engl. Pat. Nr. 22200 von 1900.
2) Am. Pat. Nr. 666221.

kathode *K*, auf deren Innenwand ein Diaphragma *D* aufliegt. Konzentrisch und diesem möglichst nahe sind die Anoden *A* aufgehängt, welche zusammen einen in der Längsrichtung (z. B. bei *S*) mehrfach geschlitzten Cylinder darstellen. Alle diese Theile sind unten mit halbkugelförmigem Boden abgeschlossen. Frisches Salz wird durch *O*

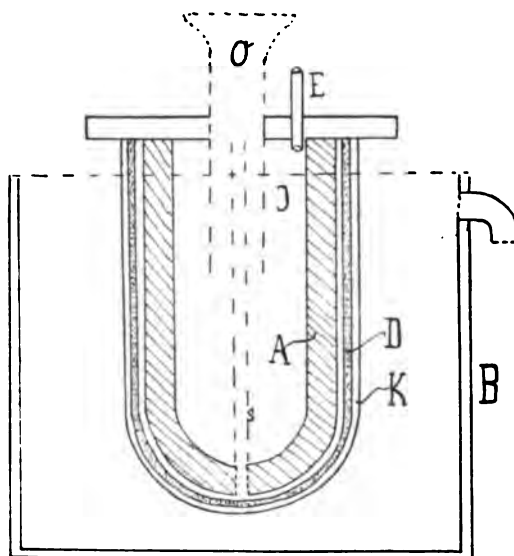


Fig. 177.

zugeführt. Das an der Aussenwand des Anodencylinders entwickelte Chlor gelangt durch die Spalten *s* nach *J* und entweicht durch *E*. Die Kathodenlauge wird von Zeit zu Zeit abgezogen und durch Wasser ersetzt. Andere Einzelheiten übergehen wir. Der besseren Uebersicht halber geben wir die Abbildung des Apparates schematisch.

Zu der im Jahrb. 7. 432 gegebenen Beschreibung des Apparats von Eyken, Leroy und Moritz tragen wir[1] nach, dass der Nutzeffekt, bezogen auf NaOH, 320 g pro Kw.-St. betragen soll. Der Elektrolyseur ist in der Fabrik der Erfinder in Wasquehal in Betrieb.

Das von Frasch[2] empfohlene Verfahren geht Hand in Hand mit dem Metallextractionsverfahren desselben Erfinders.[3] Er elektrolysirt (Kochsalz- oder) Glaubersalzlösungen mit löslichen Anoden

1) Aus L'ind. électr.-chim. 1901. S. 27.
2) Am. Pat. Nr. 669441.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1022.

(Kupferstein etc.), die auf dem Boden der Zellen liegen und mit einem Quarzsanddiaphragma bedeckt sind. Darüber schwimmt die Kathodenlauge (Eisenblechkathoden). Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Besprechung a. a. O. verwiesen.

Eine schematische Darstellung der Hobart-Zelle (Jahrb. 7. 434. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 173) geben wir nach Electrochemist 1901, S. 41. (Fig. 178). Da die Differenz der spezifischen Gewichte wie beim Glockenverfahren genügt, um die Vermischung der frisch zugeführten Salzlösung mit der Kathodenlauge zu verhindern, so kann man mit Diaphragmen von sehr grosser Durchlässigkeit arbeiten. Unterhalb der Platinanoden genügt Asbesttuch, oberhalb der aus einem Eisendrahtnetz bestehenden Kathode eine Schicht von Kohlestücken. Die schief- dachförmige Gestalt der Kathode erleichtert das Absaugen des sich unter ihr ansammelnden Wasserstoffes. Im Kathodenraum befinden sich zwei Rührvorrichtungen.

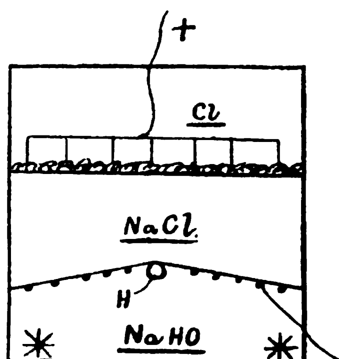


Fig. 178.

Der eingangs erwähnte Artikel von Seibert behandelt u. a. die Elektrolyse von Alkalilaugen in diskontinuirlichem Betriebe mit Kohleanoden und Cementdiaphragmen.[1] Im Anschluss daran wird eine Rentabilitätsberechnung für eine tägliche Produktion von 10 t festes Aetzkali und 15,55 t Chlorkalk gegeben. Sie steckt leider voller Fehler, z. B. sind die Kosten für den Energiebedarf ganz willkürlich mit Mk. 400 angegeben, während sie, Dampfkraft vorausgesetzt, welche unter den günstigsten Bedingungen etwa 4 Pfg. Selbstkosten pro Kw.-St. verursacht, mindestens doppelt so viel betragen. Seiberts Behauptung, dass die Chlorkaliumelektrolyse eine grössere Ausbeute ergebe als die des Chlornatriums, und dass aus diesem Grunde meist Kali erzeugt werde, ist nicht am Platze. Selbstverständlich ergiebt die Ampèrestunde mehr KOH als NaOH, aber dass — in früheren Jahren — meist Kali elektrolytisch erzeugt wurde, war nur eine Folge von Kartellverträgen der betheiligten Fabriken mit der Solvay-Gesellschaft. Auch das ganz verfehlte Urtheil des Verfassers über das Quecksilberverfahren und die missverstandene Auffassung

1) Elektroch. Zeitschr. 8. 167.

des Acker-Prozesses zeigen, dass die Abhandlung nicht ernst zu nehmen ist.

Das alte Verfahren von Outhenin Chalandre fils, Colas & Gérard, Eigenthum der Volta suisse in Chèvres, Bussi und Barcena, ist im Jahrb. 7. 428 und der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 843 mit den letzten Verbesserungen beschrieben worden. Vgl. dazu Kershaw, Lond. Electric. vom 29. März 1901. — Ueber Roberts Elektrolysator[1] können wir erst im nächsten Jahre berichten.

B. Quecksilberverfahren.

Im Berichtsjahre hat ein äusserst interessanter Prozess zwischen der Firma Atkins & Applegarth als Kläger und der Castner-Kellner-Companie als Beklagten stattgefunden. Kläger, Inhaber des Engl. Pat. Nr. 20768 von 1890 ersah in der Fabrikation des Beklagten eine Verletzung seiner Rechte. Der Beklagte, Inhaber der Engl. Pat. Nr. 16046 von 1892, Nr. 10584 von 1893 und Nr. 17169 von 1892 hielt dagegen, dass des Klägers Verfahren zur Zeit der Patentanmeldung nicht mehr neu und mit ihm kein technischer Fortschritt verknüpft gewesen sei. Ferner sei die Patentschrift irreführend, da ihr Titel mit dem Inhalte nicht übereinstimme etc. Nolf habe 1882[2] ein Patent auf einen Apparat zur Kochsalzzersetzung mit Quecksilberkathode erhalten, desgleichen ein amerikanisches Patent[3]. Ferner sei Petri ein Verfahren zur Erzeugung von Ferricyaniden mit Quecksilberkathode geschützt[4], und schliesslich sei auch ein Donkin[5] ertheiltes Patent neuheitsschädlich für des Klägers Patent, welches demgemäss nicht zu Recht bestünde. — Die Begründung des Urtheils, mit welchem die Kläger abgewiesen und ihr Patent für nichtig erklärt wurde, besagt[6]: Die drei genannten Patente sind für des Klägers Verfahren in der That neuheitsschädlich. 1. Nolf benutzte auf dem Boden seiner Zelle eine 1 cm dicke Quecksilberschicht als Kathode (Kohleanoden); das Natriumamalgam wurde periodisch abgezogen. Er wusste, dass es nothwendig war, es abzuziehen, ehe es zu stark mit Natrium angereichert war. 2. Der wichtigste Punkt bei Petri war, im Gegensatze zu Nolf, der kontinuirliche Zu- und Abfluss des Amalgams. 3. Donkins Patent beschäftigt sich mit elektro-

1) Am. Pat. Nr. 673452 und 673453.
2) Am. Pat. Nr. 4349.
3) Am. Pat. Nr. 271906.
4) Engl. Pat. Nr. 7426 von 1886.
5) Engl. Pat. 8303 von 1888.
6) Lond. Electrician 47. 152.

lytischer Erzeugung von Natriumamalgam aus Kochsalzlösung zum Zwecke der späteren Verwendung bei der Amalgamirung von Golderzen.[1] Er beschreibt, wie er durch seitlich an der Zelle angebrachte Kammern und Rohre die Hauptmenge des Quecksilbers mit derjenigen in einem Erzamalgamator in steter direkter Verbindung erhält und wie er mittels einer geeigneten Pumpe für kontinuirlichen Zu- und Abfluss des Metalles zum Amalgamator sorgt. — Die Klägerin behaupte: ihr technischer Fortschritt bestünde darin, dass die Kathode ihres Apparates, welche (s. w. u.) aus einer festen Metallplatte und darüber fliessendem Quecksilber zusammengesetzt sei, zum ersten Male einen ökonomischen Betrieb ermöglicht habe, während die Verfahren ihrer Vorgänger nur sehr geringe Stromausbeuten zuliessen. Das sei aber nicht richtig, denn eine von der Klägerin als Ursache der geringen Stromausbeute ausgesprochene hohe gegenelektromotorische Kraft sei in Wahrheit gar nicht zu beobachten. Die Badspannung setzte im Gegentheil immer mit 3,2 Volt ein und stieg nur um 0,02 Volt für je des $^1/_{10}$ % Natrium im Amalgam. Wenn man ferner untersuche, ob etwa die ganze Anordnung des Apparates der Klägerin einen wesentlichen technischen Fortschritt bedeute, so sehe man, dass auch dies nicht der Fall sei, denn die Klägerin arbeite zwar mit kontinuirlich strömendem Quecksilber, es sei aber nirgend von einer grossen oder auch nur von einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit die Rede (während sie doch dem Natriumgehalte des Amalgams angemessen sein sollte), noch davon, dass das Amalgam die Zelle mit einem bestimmten Natriumgehalte verlasse. Es sei nichts anderes angegeben, als dass das Quecksilber über eine metallische Unterlage fliesse. Nicht die Durchmischung des Amalgams sei bei der Klägerin Zweck des Patentes, sondern es sei nur die rasche Entfernung des Quecksilbers aus der Zelle beabsichtigt gewesen. Im Gegensatze dazu sei an anderer Stelle einmal, trotz der vorher ausdrücklich betonten Wichtigkeit des raschen Strömens, ein Mittel zur Verlangsamung des Flusses angegeben, z. B. horizontale Rippen auf der Metallunterlage der Quecksilberkathode. Da ausserdem ein Diaphragma vorgesehen sei, mit der Absicht zu verhindern, dass Alkali an die Anode gelange, so müsse sogar unter Umständen die Strömung so langsam gewesen sein, dass genügend Zeit vorhanden gewesen sei, in der Zelle selbst schon eine Rückzersetzung des Amalgams zuzulassen. Von einem

1) Dieser Gedanke kehrt in Patenten über Edelmetall-Amalgamatoren sehr häufig wieder. Ein geringer Natriumgehalt des Quecksilbers begünstigt die Vereinigung der kleinen Tröpfchen zu grossen und beugt auf diese Weise Quecksilberverlusten vor.

besonderen technischen Fortschritte im Patente der Klägerin sei also keine Rede, zumal ihr Verfahren eine durch Kochsalz verunreinigte Natronlauge liefere, die nur schwer verwerthbar sei. Der Wirkungsgrad des klägerischen Apparates, bezogen auf die Ausbeute an reinem Natron, bleibe hinter dem des Donkin-Prozesses zurück, der schon eine Stromausbeute von 90 % geliefert habe. Das klägerische Patent wird demgemäss für ungültig erklärt, während von den Patenten der

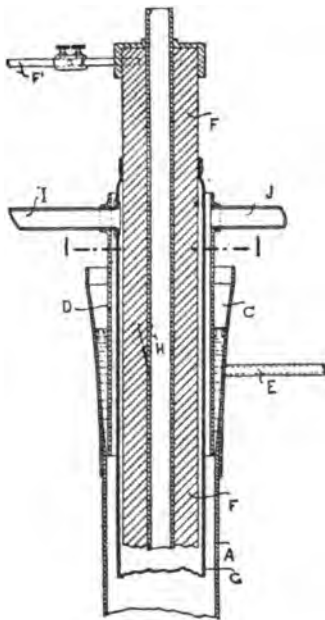


Fig. 179.

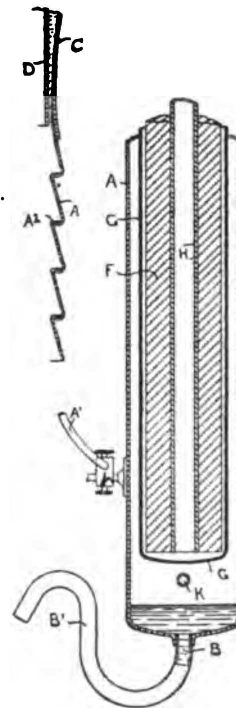


Fig. 180 b.

Fig. 180 a.

C. K. C. gesagt ist, dass sich ihr Inhalt von dem der Klägerin wesentlich unterscheide, da die C. K. C. 1. dem Quecksilber keine dauernde Strömung in ein und derselben Richtung ertheile und 2. keine zusammengesetzte Kathode, sondern nur Quecksilber auf nicht leitender Unterlage verwende. — In Anbetracht des Interesses, welches den Verhandlungen dieses Prozesses entgegengebracht wurde, hielten wir es für angebracht, uns mit ihm etwas eingehender zu beschäftigen, und der Leser wird es billigen, wenn wir auch noch den Inhalt der Patentschrift der Klägerin kurz wiedergeben. Der Elektrolyseur besteht (Fig. 179 u. 180 a) aus einem vertikalen Metallcylinder A, über dessen innere Wandung

das Quecksilber aus der trichterförmigen Erweiterung *C* herabfliesst. Das Amalgam sammelt sich bei *B* und wird durch den Syphon *B'* abgezogen. Die seinen Lauf verlangsamenden Einkerbungen der Kathodenwand sind in Fig. 180b vergrössert dargestellt. Die hohle Kohlenanode *F*, durch deren Bohrung *H* dem Apparate frische Salzlösung zugeführt wird, ist von einem Diaphragma *G* umschlossen. Die verarmte Salzlösung fliesst mit dem Wasserstoff durch *J*, das Chlor durch *I* ab. Eine zweite Ausführungsform zeigt Fig. 181. Die Cylinderkathode ist hier durch ein dünnes, amalgamirtes Kupferband ohne Ende *A* ersetzt, welches kontinuirlich über zwei rotirende Cylinder rollt. (Der letztere Vorschlag ist ganz unpraktisch, weil das Blech durch die Amalgamirung brüchig wird und die Biegungen beim Transport über die Cylinder nicht auf die Dauer verträgt. Geeigneter wäre wohl eine mit ihrem unteren Theile in A_4 eintauchende vertikal rotirende Kupferscheibe.) — Die Atkins und Applegarth sind, wie es scheint, auch diesmal, wie vor drei Jahren im Kellner-Patentprozess, von der Commercial Development Corporation (Rhodin) vorgeschoben worden. (London Electrician **47**. 67. 103. 163.)

Fig. 181.

Die bereits im Jahrbuch[1] erwähnte Anlage bei der bosnischen E. A. G. in Jajce, ursprünglich K e l l n e r selbst gehörend, ist in den Besitz der Stromlieferantin übergegangen. Sie funktionirt vortrefflich und wirft erheblichen Gewinn ab.

Ueber die Ausdehnung der amerikanischen Castner-Werke siehe Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 1069, über den maschinellen Theil und die Produktion siehe Electrochemist 1901. 279 und l'Ind. électr.-chim 1901. 36.

A n d e r s o n beschreibt in dem uns nicht zugänglichen Am. Pat. Nr. 678851 einige Verbesserungen an dem im Jahrbuch **7**. 438 besprochenen Apparate.

Ueber die B e l l - Zelle, aus der das Amalgam nicht durch mechanische Mittel, sondern durch Gasdruck kontinuirlich herausbefördert wird, enthält Electr. World **37**. 822 eine Beschreibung mit Abbildungen. — Das Franz. Pat. Nr. 301198 von B a r z a n o, über welches uns nur eine kurze Notiz vorliegt, enthält anscheinend

1) Jahrb. **7**. 451.

keine Neuerungen. Das auf dem Quecksilber schwimmende Amalgam soll kontinuirlich abgeschöpft werden. — Brunel's Verfahren[1] haben wir in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 927 nachträglich besprochen und gezeigt, dass es wie dasjenige von Grudo und Bisazze[2] in der Mitte zwischen Hargreaves-Bird und Castner-Kellner steht. Beide benutzen eine Quecksilberkathode, welche jedoch gegen den Elektrolyten durch ein Diaphragma abgesperrt ist, und entschlagen sich damit des augenfälligsten Vortheiles, der mit der Verwendung von Quecksilberkathoden verknüpft ist.

Die Commercial Development Corporation beschreibt[3] einen Apparat zur gleichzeitigen Darstellung von Alkali und Kupfer-

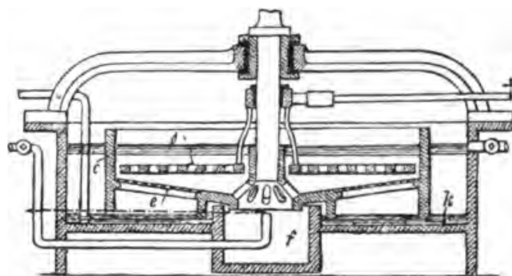


Fig. 182.

sulfat aus Glaubersalzlösungen mit löslichen Kupferanoden und Quecksilberkathoden (Fig. 182). In dem aus Thon hergestellten Trog ist konzentrisch ein Innenbehälter *c* ohne Boden eingebaut, welcher durch ein Diaphragma *e* in zwei übereinanderliegende Räume getheilt wird. Im oberen werden die aus Kupfer oder Kupferstein gebildeten Anoden aufgehängt. Der Anodenschlamm gelangt durch Löcher im unteren Theile der vertikalen Mittelwelle in den Sammelraum *f*. Die Quecksilberschicht *k* wird während der Drehung des Innenbehälters *c* auf einer mit tangentialen Rippen versehenen Unterlage kontinuirlich unter der Wand von *c* hinweg in den ringförmigen Raum zwischen *c* und dem Trog geschleudert, wo es das Alkalimetall unter Wasserstoffentwicklung an übergeschichtetes Wasser abgiebt, um dann wieder in den Raum unterhalb *c* zurückzufliessen. — Die Einrichtung zur Bewegung des Quecksilbers und zur Amalgamwäsche ist ganz die gleiche wie bei Rhodin's bekannterem Ap-

1) D. R. P. Nr. 96020 von 1897.

2) Engl. Pat. Nr. 12681 von 1900; ebenda 928.

3) D. R. P. Nr. 117971 vom 2. Juni 1899; identisch mit Rhodin, Am. Pat. Nr. 646313.

parate zur Kochsalzzerlegung. Die Gefahr liegt nahe, dass Kupfersulfat in den Kathodenraum diffundirt und Kupferoxydhydrat zeitweise das Diaphragma verstopft.

Edser und Wildermann (Engl. Pat. Nr. 22902 von 1900). Wir werden nach Ertheilung des deutschen Patentes (Nr. 130118 von 1899) auf das Verfahren zurückkommen.

Entz[1] giebt eine Kopie des alten Kellner'schen Apparates und seines bekannten Amalgamwäschers. Beschreibung in der Zeitschr.

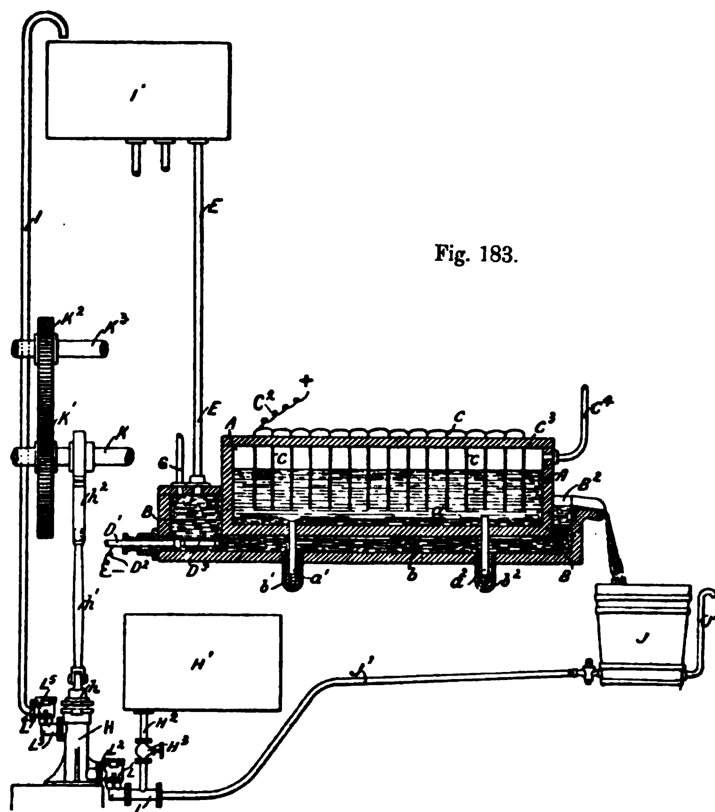


Fig. 183.

f. Elektroch. 7. 929. — Dass Franke's Angaben über die Vortheile eines durch den Elektrolyten fliessenden Quecksilberfadens[2] nicht recht verständlich sind, ist in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 727 betont worden. Wir müssen auf dieses Referat verweisen. — Gilmour[3]

1) Am. Pat. Nr. 652761.
2) Am. Electrician 13. 104.
3) Engl. Pat. Nr. 18397 von 1900.

hat eine verbesserte Zirkulationsvorrichtung für den Elektrolyseur A und den Amalgamwäscher B konstruirt (Fig. 183). Der erstere ist in den letzteren so eingebaut, dass nur an einer Stelle B_2 eine Oeffnung bleibt, die als Ueberlauf dient. Der Boden beider Gefässe ist mit einer Quecksilberschicht bedeckt. Beide Schichten kommuniziren durch Rohre a_1 und a_2. Durch die Pumpe H wird Wasser intermittirend (etwa vier Pumpenstösse in der Minute) aus dem Rohre E in das äussere Gefäss gepresst. Es drängt sich zwischen dem Boden des Elektrolyseurs und der unteren Amalgamschicht, diese dabei zersetzend, hindurch und fliesst als Alkalilauge aus B_2 ab. Durch die Rohre a_1 und a_2, welche mit in entgegengesetzter Richtung wirkenden Rückschlagsventilen versehen sind, wird bei jedem Kolbenhube der Pumpe Quecksilber aus B nach A befördert und zwar so, dass es durch a_2 in A bei der Druckstellung des Kolbens eindringt, während es durch a_1 aus A nach B während der Ruhestellung des Kolbens zurückläuft. Auf diese Weise hat Gilmour die Amalgamwäsche mit der Quecksilberzirkulation ganz geschickt so vereinigt, dass das Metall mit irgend welchen Theilen der die Zirkulation veranlassenden Pumpe nicht in Berührung gerathen kann, ein Umstand, der die Zahl der sonst häufig nöthigen Reparaturen wesentlich einschränkt.

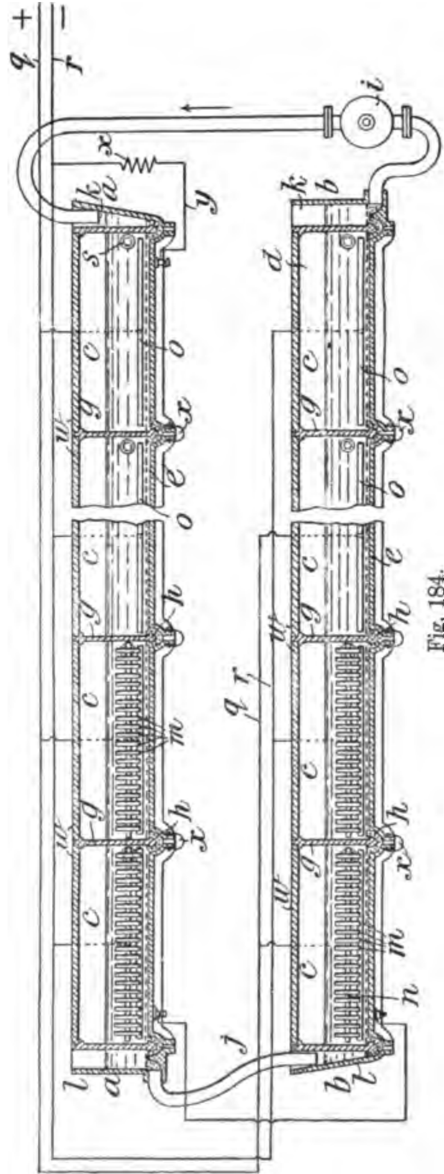


Fig. 184.

Greenwood[1] hat ebenfalls einen mit einem Amalgamwäscher (A) verbundenen Elektrolyseur (E) konstruirt, dessen Anordnung recht gelungen erscheint. Der Apparat besteht aus in zwei Etagen angeordneten Zellen (Fig. 184). Die Reihenfolge in der oberen Etage ist von rechts nach links schematisch: $E \rightarrow A \rightarrow E \rightarrow A$.[2] Der gemeinsame Boden besteht aus (bei x) leitend mit einander verbundenen Eisenplatten e. An den Stössen befinden sich Rinnen h, in welche die Zwischenwände g der einzelnen Abtheilungen bis zu einer gewissen Tiefe hineinragen. Die Deckel c, in welchen sich die Ableitungsrohre für Chlor einerseits und für Wasserstoff andererseits befinden, sowie die Zwischenwände g sind aus nichtleitendem Material angefertigt. Das Amalgam auf dem Boden der Zellen bildet eine lange zusammenhängende Schicht. Darüber sind in der Salzlösung Kohleelektroden aufgehängt, welche, wie wir gleich sehen werden, in der einen Abtheilung als Anoden, in der anderen als Kathoden dienen. Zu dem Zwecke betrachten wir das Schaltungsschema (Fig. 185) der

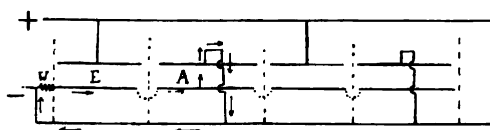


Fig. 185.

unteren Etage. Wir sehen: in E (links) wird das Quecksilber Kathode, die Kohle Anode, im Folgenden A ist das Amalgam natürlich Anode, die Kohle Kathode, und der Strom im Amalgamwäscher nimmt den durch die Pfeile angedeuteten Weg. Der den Widerstand W passirende Strom ist also = der Differenz des Kurzschlussstroms in A und des von der Dynamo gelieferten Stromes. Die dritte Zelle wird wieder Elektrolyseur, die vierte Amalgamwäscher; die Anordnung in Etagen ist gewählt, um mit Hülfe der Pumpe i das Quecksilber in kontinuirlichem Strom bequem durch alle Zellen hindurch befördern zu können. Der eiserne Zellenboden ist emaillirt und nur an einzelnen Stellen ist die Emaille weggeschliffen. Der Erfinder hat damit wohl ein Mittel an der Hand, um durch Aenderung der Berührungsfläche zwischen Quecksilber und Eisen die Widerstände der Stromkreise nach Belieben abstufen zu können.

1) Engl. Pat. Nr. 22406 von 1900.

2) Man lasse sich durch die Figur, welche die beiden Zellen rechts anders darstellt als die links, nicht täuschen.

Grognot[1] beschreibt eine einfache Zirkulationsanordnung mit einer einem Tauchkolben ähnlichen Vorrichtung.

Die Zirkulationsvorrichtung von Kelly[2] ist in Fig. 186 dargestellt. Die die Anoden *G* umfassende Glocke aus nicht leitendem Material ist an Stützen unbeweglich aufgehängt. Ihr offener Boden ist durch eine Quecksilberschicht abgeschlossen, welche gleichzeitig den Boden des Amalgamwäschers *C* bedeckt. Letzterer wird durch die Excentervorrichtung *L* und *M* kontinuirlich hin- und hergeschoben. Dabei geräth das Amalgam in lebhafte Zirkulation und wird durch das über ihm in *C* befindliche Wasser gut ausgelaugt.

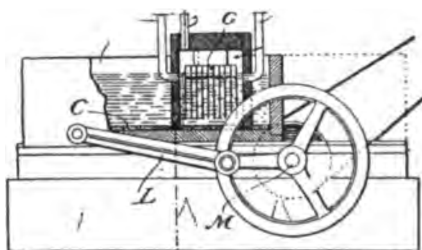


Fig. 186.

Kelwin ist jetzt auch das D. R. P. Nr. 123908[3] auf seinen schon früher beschriebenen Elektrolyseur ertheilt worden. Das deutsche Patent erstreckt sich aber nicht auf den im englischen beschriebenen alten Kellner'schen Amalgamwäscher.

Kynaston hat seinen Amalgamwäscher[4] neuerdings zum Elektrolyseur umgearbeitet[5] und hat zu dem Ende den alten Figuren seines amerikanischen Patentes[6] einen neuen Text unterlegt. Die Ausbeute mit den gebräuchlichsten Apparaten ist nach Kynaston nur gering (?). Es sei, um die Quecksilberfläche zu vergrössern, bereits vorgeschlagen worden, das Metall in horizontalen Schichten zwischen Diaphragmen auszubreiten, aber diese vermehren den Widerstand. Ebenso unbrauchbar sei das Verfahren des D. R. P. Nr. 64409 und des Engl. Pat. Nr. 10445 von 1895.[7] Grosse Metallflächen liessen sich nur dann herstellen, wenn das Quecksilber in ununterbrochener Schicht auf vollkommen horizontaler Unterlage ausgebreitet werde. Es ergebe sich dann die a. a. O.[4] abgebildete Anordnung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass neben den Anoden horizontale Platten

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 929.
2) Am. Pat. Nr. 679476.
3) Vgl. Chem. Ztg. 1901, S. 958. Jahrb. 6. 362.
4) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1036.
5) D. R. P. Nr. 126317 vom 4. Dez. 1898.
6) Nr. 666387.
7) Störmer.

übereinander angeordnet sind, die, wie der Boden der Zelle, eine dünne und weit ausgebreitete Schicht von Quecksilber tragen.

Mactear[1] schlägt eine Kombination eines Elektrolyseurs und Amalgamwäschers vor, in welcher das Amalgam durch eine Propellerschraube bewegt wird (Fig. 187). Die Anodenglocke *b* ist durch Quecksilber abgeschlossen, welches mit dem in der Bohrung *e* des Eisenbodens *x* befindlichen in Verbindung steht. Zwischen dem Behälter *a* und *x* ist ein Raum *g* ausgespart, welcher durch Rohre *f* mit *e* in Verbindung steht. Auch diese Theile sind mit Quecksilber angefüllt. Die Propellerschraube *k* saugt das Metall aus der Anodenglocke an und drückt es durch *e*—*f*—*g* nach *h*, von wo es bei *r*

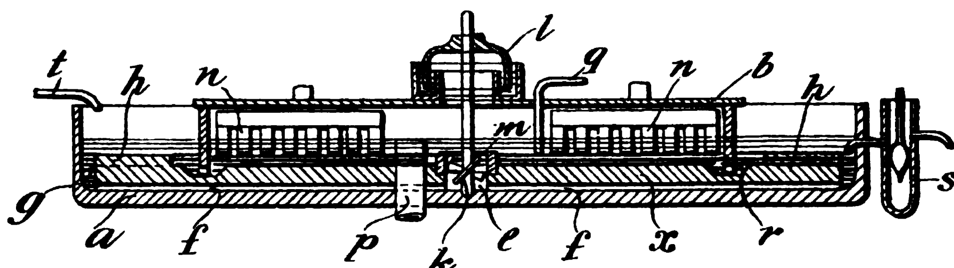


Fig. 187.

unter ihrer Wandung in den Elektrolyseur zurückkehrt. In dem über *h* befindlichen ringförmigen Raume wird das Amalgam gewaschen. Die Natronlauge läuft durch *s* ab; *q* und *p* sind Zu- und Abflussrohr für frische und verarmte Salzsoole.

Von Mauran bezw. der Castner Alkali Comp. in Niagara Falls stammen mehrere Patente,[2] auf die wir leider wegen Raummangel nicht mehr eingehen können. Sie beziehen sich auf Verbesserungen an, durch Excentervorrichtungen in oscillirender Bewegung erhaltenen Elektrolyseuren, sowie auf die Neukonstruktion von Eisenelektroden im Kellner'schen Kurzschlusselement. Abbildungen dieser Apparate im Electrochemist 1901, S. 184 und 209 und Electr. World **37**. 988 (1901).

Auf Rhodin's Apparate gehen wir nicht mehr ein, da sowohl Haber[3] als auch Referent[4] sie ausführlich besprochen hat. Dagegen

1) Engl. Pat. Nr. 16874 von 1901.

2) Am. Pat. Nr. 674927, 674930—674934 u. engl. Pat. Nr. 10975/76 von 1901.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 190.

4) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 928. Das D. R. P. Nr. 102774 ist identisch mit dem am. Pat. Nr. 680440.

sind die Abbildungen der in praxi verwandten Elektrolyseure doch von so allgemeinem Interesse, dass wir sie nach der in Haber's



Fig. 188.



Fig. 189.

Bericht erwähnten Broschüre der Commercial Development Corporation in Liverpool hier wiedergeben (Fig. 184 und 185).

Auch bezüglich des neueren Apparates der Solvay-Gesellschaft müssen wir auf unsere frühere Besprechung[1] und auf ein vortreffliches Referat von Häussermann[2] verweisen.

Eine kurze Beschreibung der neueren Modifikationen der Castner-Zelle (Kynaston, Kelly, Anderson, Rhodin) im Electr. World **38**. 297 (1901).

Amalgamzerlegung.

Im Berichtsjahre sind mehrere, zumeist nach Art des bekannten Kellner'schen Primärelementes gebaute Amalgamwaschapparate er-

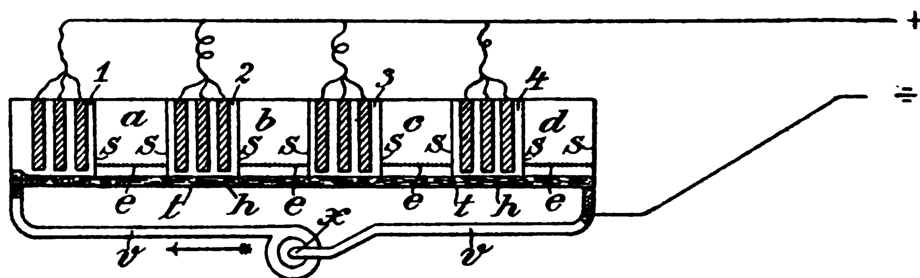


Fig. 190.

funden worden, von denen keiner besonderes Interesse beansprucht. Ueber Kynaston's[3] und Thompson's[4] Apparate ist in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1036 referirt worden. Bemerkenswerther ist die Anordnung von Paul la Cour.[5] Zwischen, bezw. hinter den Zersetzungsstellen (Fig. 190) 1, 2, 3, 4 sind die Amalgamwäscher *a*, *b*, *c*, *d* eingeschaltet. Die Zwischenwände *s*—*s* tauchen unten ein wenig in das durch die Pumpe *x* in Zirkulation gehaltene Quecksilber *h* ein. Dicht über seiner Oberfläche sind in *a*, *b*, *c* und *d* dichte Drahtnetze *e* angebracht, welche verhindern, dass die zwischen ihnen und *h* sich bildende konzentrirte Natronlauge sich mit dem von oben her nachströmenden Wasser allzustark

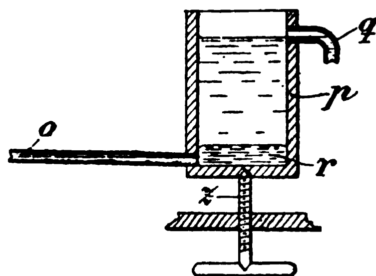


Fig. 191.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 926.

2) Dingler **315**. 473; D. R. P. Nr. 104900; Engl. Pat. Nr. 7470 von 1898.

3) Am. Pat. Nr. 666387.

4) Engl. Pat. Nr. 10925 von 1900.

5) Engl. Pat. Nr. 1783 von 1901.

vermengt. Die konzentrirte Lauge fliesst durch ein Rohr *o* (Fig. 191) in ein Ueberlaufgefäss *q* in folgender Weise ab: *o* ist zwischen Drahtnetz und Quecksilber in die Wand des Amalgamwäschers so eingelassen, dass, falls letzterer reines Wasser enthält, *o* und auch *p* (bei *r*) mit Quecksilber gefüllt ist. Sobald sich nun ein gewisses Quantum der spezifisch schweren Lauge gebildet hat, verdrängt diese etwas Metall aus *a*, damit auch aus *o*, und nun strömt etwas Lauge nach *p*, bis wieder Gleichgewicht hergestellt ist. Man hat es durch Verstellen der Schraube *z* ganz in der Hand, Laugen jeder beliebigen Konzentration zu erzeugen.

Glockenverfahren.

In die Theorie des Glockenverfahrens ist uns durch eine vortreffliche Untersuchung Adolph's aus dem Laboratorium Förster's, welcher sich um die Aufklärung der für die elektrochemische Technik der Chloralkalien wichtigen Reaktionen sehr verdient gemacht hat, zum ersten Male Einblick verschafft worden.[1] Leider verbietet der beschränkte Raum ein ausführliches Referat über diese Arbeit. a) Versuche mit Platinanoden. Salzkonzentrationen von 25,06 und 20,51 % (KCl), Kathodenfläche 216 qcm (beiderseitig) J = 1 Amp. V = 4,4 Volt. Es wird die Betheiligung der OH-Ionen an der Stromleitung und ihr Einfluss in der Chlorzone untersucht. Für die Technik sind die auch in Kurvenform dargestellten Resultate der Untersuchung einzelner Schichten in der Anodenglocke sehr wichtig. Bei höheren Temperaturen ist, wie zu erwarten, infolge der höheren Beweglichkeit der Ionen die „neutrale Zone“ nicht mehr beständig. b) Versuche mit Kohleanoden, I. mit hoher und schmaler Glocke. Bei Zimmertemperatur begünstigt die an den Anoden u. a. entstehende freie Salzsäure, deren H-Ionen nach der Kathode wandern und die nach entgegengesetzter Richtung wandernden OH-Ionen in einer scharf markirten, neutralen Schicht abfangen, die Konzentration der Kathodenlaugen. 27,86 prozentige KCl-Lösung, J = 1 Amp. V = 4,0—4,5 Volt. Anodenfläche = 42 qcm. Bei niederen Alkalikonzentrationen lieferten 6—7 % der anodischen Stromarbeit Sauerstoff, also bildete auch der gleiche Bruchtheil der Stromarbeit Salzsäure, bei höheren steigt dieser Prozentsatz. Bei Annäherung der Anode an den unteren Glockenrand liess sich die Spannung auf 3,8—4,2 Volt ermässigen. Bei Ersatz der Platinkathoden durch Eisendraht, welcher die Glocke in einem Abstand von 1 cm von ihrem unteren Rande umgab, sank die Spannung weiter auf 3,46 Volt. II. mit flacher

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 581. Vgl. Jahrb. 8. 331.

und breiter Glocke. 27,52 prozentige KCl-Lösung, J = 2 Amp. V = 3,80—4,08 Volt; Eisendrahtkathode, Anodenfläche 54 qcm. In den Anodenraum floss fortwährend frische Chloridlösung ein. Der Versuch dauerte 7 Tage. Die Grenzfläche bildete sich scharf aus und blieb gut erhalten. Die Kathodenlauge enthielt 0,22 % der Stromausbeute an Hypochlorit, 2,49 % an Chlorat, ihre Chloridkonzentration war 17,5 %. Adolph bemerkt zum Schluss, aus seinen Versuchen gehe hervor, dass man nach dem Glockenverfahren Alkalihydratlösungen in viel höherer Konzentration als mit der gleichen Energieausbeute nach dem Diaphragmenverfahren darstellen könne. Es ist hierzu zu bemerken, dass in der Technik auch die Chloridkonzentration in der Kathodenlauge von grosser Bedeutung ist.

Die Geschwindigkeit des Zuflusses der frischen Salzlösung in dem in Aussig gebräuchlichen Glockenapparate hat Haber in seinem mehrfach erwähnten Ausstellungsbericht berechnet.[1] Daselbst sind auch andere, für die Technik des Verfahrens wichtige Angaben zu finden. — Zur Geschichte der Entwicklung des Glockenverfahrens nebst Angaben über die Verbreitung desselben siehe beim Referenten.[2] Zwei neuere amerikanische Patente[3] von Wilh. Gintl in Aussig beschäftigen sich mit der weiteren Ausbildung des Verfahrens. Wir müssen uns mit der Wiedergabe des wesentlichsten Inhaltes der Patentansprüche begnügen. a) frische Salzlösung wird kontinuirlich unter der Glocke in unmittelbarer Nähe der Anode eingeführt und aus der unmittelbaren Nähe der Kathode abgezogen. Durch geeignete Vorrichtungen wird dafür gesorgt, dass zwar in der Nähe der Anoden eine gute Durchmischung des frischen mit dem alten Elektrolyten und dieses mit den aufsteigenden Chlorblasen stattfindet, gleichzeitig aber wird das allzurasche Herabsinken der frisch zugeführten Lösung verhindert, so dass die Schichtung der Flüssigkeit dauernd ungestört erhalten bleibt. b) die Anoden werden horizontal auf eine geeignete Unterlage gelegt und theilen so den Anodenraum in zwei getrennte Kammern. Frische Salzlösung wird von oben her auf die Anoden gespritzt und sinkt langsam zwischen ihnen hindurch nach unten.

Kälteverfahren.

Cohu und Geisenberger[4] nehmen die Elektrolyse ohne Diaphragma unter einer derartig starken Abkühlung der Alkalichlorid-

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 91.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 924.
3) Nr. 690141 und 690365.
4) D. R. P. Nr. 121932. Engl. Pat. Nr. 6312 von 1900.

lösung vor, dass das entstandene Aetzkali sofort in fester Form ausgeschieden wird. Abbildung der Apparate und Kritik siehe Zeitschr. f. Elektroch. 7. 925.[1]

Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien.

Die Acker'schen Verbesserungen seines ersten Apparates[2] (D. R. P. Nr. 117358, 118049, 118391, 119361, Am. Pat. Nr. 674691) sind in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 777 und 1035 ausführlich wiedergegeben und besprochen worden.

Kershaw's Angaben[3] über den Acker-Prozess und die am Niagara 1901 aufgenommene Fabrikation sind ebenda[4] zu finden.

Abbildungen und Auszüge aus den Patentschriften auch in der Elektroch. Zeitschr. 8. 142 und l'Ind. électr.-chim. 1901, S. 33 und 39.[5]

Norden[6] stellt der Acker-Prozess-Parent-Comp. eine ungünstige Prognose.

Verschiedenes.

Vis hat ein elegantes Verfahren zur elektrolytischen Reinigung von Salzsoole beschrieben.[7] Von Haber liegt vor: eine Besprechung des D. R. P. Nr. 120687, von Wunder: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd leicht überführbaren Alkaliverbindungen, bezw. von Alkalisilikat neben Chlor- oder Chlorschwefelverbindungen.[8] Schollmeyer[9] oxydirt mit Salpetersäure vorbehandelte Kohle anodisch in alkalischen Elektrolyten zu Kohlensäure. Ein schönes Verfahren zur Gewinnung gereinigten Kalihydrates aus chlorkaliumhaltigem des Salzbergwerkes Neu-Stassfurt (D. R. P. Nr. 117748) ist in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1038 beschrieben. Die Chem. Fabrik Griesheim-Elektron verwendet zum gleichen Zwecke ihr sehr elegantes Osmoseverfahren (D. R. P. Nr. 108500[10] und Engl. Pat. Nr. 11650 von 1898). Ein Vakuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte liefern, ist Barnes patentirt.[11]

1) Siehe auch Elektroch. Zeitschr. 1901, S. 129.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 5. 350.
3) Aus Electrician 1901, S. 48, 21.
4) S. 1036.
5) Franz. Pat. Nr. 291910 und 291911. Vgl. auch Electrochemist 1901, S. 226.
6) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1069.
7) Am. Pat. Nr. 642023. Beschreibung Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1037.
8) Ebenda 7. 1038.
9) D. R. P. Nr. 121931. Ebenda 1037.
10) Chem. Ztg. 1901, S. 336.
11) Am. Pat. Nr. 641820, D. R. P. Nr. 130049. Zeitschr. f. Elektroch. 7. 157.

Metalle.

A. Gewinnung der Metalle.

Alkalimetalle.

Natrium.

Ueber wesentliche Fortschritte auf dem Gebiet der Natrinmgewinnung ist in diesem Jahre nicht zu berichten, es sollen indessen einige neue Vorschläge Erwähnung finden.

Nach einem Patent von Scholl (Am. Pat. Nr. 679997, Electr. World 1901 **37**. S. 776) wird ein Sulfid in ein geschmolzenes Bad von einer leichter schmelzbaren Verbindung desselben Metalles, wie im Sulfid hineingetragen und elektrolysirt, wobei die Spannung so gehalten wird, dass nur das Sulfid zersetzt wird. Der elektrolytisch abgeschiedene Schwefel soll sich mit dem Metall des Flussmittels verbinden. Mit diesem allgemein gehaltenen Patentanspruch ist speciell die Natriumgewinnung gemeint. Eine geschmolzene Masse von Natriumhydroxyd mit 50 % Schwefelnatrium wird der Elektrolyse unterworfen, wobei die Spannung so niedrig ist, dass nur das letztere zersetzt wird. Natrium scheidet sich an der Kathode ab, während das Anion Schwefel auf das Natriumhydroxyd des Elektrolyten wirkt unter Rückbildung von Schwefelnatrium. Da die Zersetzungsspannung von Schwefelnatrium theoretisch nur 1,8 beträgt, so kann eine grosse Energieersparniss erzielt werden. Wenn Natriumhydroxyd nachgetragen wird, so kann der Prozess sich kontinuirlich gestalten. Wasserstoff wird nicht an der Kathode frei.

Haag (D. R. P. Nr. 125004 vom 6. April 1899) will die Ausbeute an Metall bei der elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen mit schmelzflüssiger Kathode und einer trichterförmigen über derselben angeordneten Zersetzungszelle dadurch verbessern, dass er zwischen dem, über der Kathode angebrachten aus Kohlestäben bestehenden Anodenrost und der schmelzflüssigen Kathode eine Schicht durchlässigen, hitzebeständigen Stoffes wie Glaswolle, Asbest etc. einschaltet. Dieselbe soll das Aufsteigen und Verbrennen der im Kathodenspiegel abgeschiedenen Metalltheilchen an der Oberfläche des Elektrolyten verhindern. — In einem zweiten Patent (D. R. P.

Nr. 125337 vom 6. April 1899) von Haag wird vorgeschlagen, bei einer derartig ausgeführten Elektrolyse die Zelle in einen, mit einer Flüssigkeit von hohem Siedepunkt (wie z. B. Paraffin) gefüllten Behälter eintauchen zu lassen zwecks allmählicher Erwärmung und Abkühlung und um den Elektrolyten während der Elektrolyse bei möglichst konstanter Temperatur zu erhalten.

Lithium.

Nach einem Prozess von Becker wird aus einem geschmolzenen Gemisch der Lithium enthaltenden Chloride der Alkalien und alkalischen Erden das Lithium elektrolytisch in einem Apparat gewonnen, wie er von Becker schon zur Natriumgewinnung vorgeschlagen worden ist (D. R. P. Nr. 104955 vom 21. Januar 1899, vgl. dieses Jahrbuch **6.** S. 300). Der Apparat ist genau derselbe wie der Natriumapparat, nur dass er durch einen Deckel verschlossen werden kann, welcher die Form eines umgekehrten Trichters hat. Durch diesen derartig geformten Deckel, welcher leicht höher und niedriger gestellt werden kann, können die Chlorgase vermittelst eines Aspirators abgesaugt werden.

Erdalkalimetalle.

Baryum.

Guntz (Comptes rendus **133**. 872—874 (1901), Zeitschr. f. Elektroch. 1902. S. 130) hat gefunden, dass die Misserfolge bei der Darstellung von Baryum aus Baryumamalgam seitens früherer Forschungen auf eine mangelhafte Destillation zurückzuführen seien. Bei zu schnellem Erhitzen des Amalgams fängt dasselbe an zu kochen und das Baryum verflüchtigt sich mit dem Quecksilber. Der Verf. stellte sich zunächst ein dreiprozentiges Amalgam her, indem er eine gesättigte Lösung von Baryumchlorid mit einer Quecksilberkathode und Platiniridiumanode der Elektrolyse unterwarf. Das erhaltene Amalgam wurde in einer besonders konstruirten Retorte langsam auf 600° erwärmt, wobei sich das Quecksilber langsam verflüchtigte. Es bleibt ein geschmolzenes Amalgam zurück, das bei weiterer langsamer Erwärmung bis auf 850° in ein Amalgam von 90 bis 100 % Baryum übergeht. Erwärmt man bis 1150°, so kocht der Regulus und das Baryum fängt an zu verdampfen. Hält man das zuletzt erhaltene Amalgam längere Zeit bei 1000°, so bekommt man ein quecksilberfreies Baryum. Das Metall ist weich wie Blei und auf der Schnittfläche weiss wie Silber. Es schmilzt bei schwacher Rothgluth weit unter 1000°.

Strontium.

Das Strontiummetall ist von Guntz (Comptes rendus **133**. 1209 bis 1210 (1901); Zeitschr. f. Elektroch. 1902. S. 130) in derselben Weise wie das Baryum durch vorsichtige Destillation aus dem Amalgam gewonnen worden. Das Strontiumamalgam verliert sein Quecksilber schwerer als das Baryumamalgam. Es wurde aber doch zuletzt ein Metall erhalten, das nur Spuren Quecksilber enthielt.

Weitere Mittheilungen aus dem Gebiete der Erdalkalimetalle liegen nicht vor.

Erdmetalle.

Aluminium.

Auch im verflossenen Jahre ist wieder eine rege Thätigkeit auf verschiedenen Gebieten der Aluminiumindustrie zu verzeichnen.

Metallurgische Gewinnung. Da die Qualität und Reinheit des Aluminiums durch die Reinheit des zur Darstellung benutzten Aluminiumoxydes direkt bedingt ist, so ist die Reindarstellung dieses letzteren Ausgangsproduktes der Aluminiumindustrie, die Reinigung des Bauxites ein wichtiger Theil der metallurgischen Gewinnung selbst. Es sind auf diesem Gebiet im vorigen Jahre mehrere Vorschläge gemacht worden, deren technische Brauchbarkeit erst praktisch bewiesen werden muss. Wir gehen hier nicht näher auf dieselben ein, da sie im Kapitel über Thonerde Besprechung finden.

Eine andere Art der Reindarstellung des Aluminiums besteht nach einem Patent der Pittsburg Reduction Co. (Engl. Pat. Nr. 8153 vom 20. April 1901) darin, dass unreines Aluminiummetall durch elektrolytische Raffination gereinigt wird. Dasselbe bildet in geschmolzenem Zustande die Anode eines elektrolytischen Bades, bestehend aus einem geschmolzenen Gemenge von Fluoraluminium und dem Fluorid eines Metalles, das elektropositiver ist als Aluminium. Das letztere wird an der Anode gelöst und an der Kathode als reines Metall niedergeschlagen, während die Verunreinigungen, wie Eisen, Silicium oder Kupfer an der Anode zurückbleiben.

Blackmore (Electr. Wold **37**. S. 983, 1901) will Aluminium durch Reduktion des Oxydes durch das Carbid nach der Gleichung: $Al_2O_3 + Al_4C_3 = 6Al + 3CO$ erhalten. Die Reduktion wird in der Weise ausgeführt, dass man das Gemisch von Oxyd und Carbid in die geschmolzene Masse eines indifferenten Flussmittels einträgt, welches die Reaktionstemperatur erniedrigt und die Ansammlung des reduzirten Metalles erleichtern soll. Das Flussmittel ist ein Gemenge von Kryolith und Lithiumfluorid. Ferner fügt man dem Bade ein

Gemenge von Aluminiumoxyd und Calciumcarbid hinzu, um neue Mengen Aluminiumcarbid herzustellen, welches letztere dann wieder mit dem überschüssigen Oxyd sich umsetzen soll. Der Kryolith soll nur wenig an der Reaktion theilnehmen.

Es möge hier noch eine Arbeit von Tucker und Moody (Journ. of Chem. Ind. **20**. 970—971, 1901) Erwähnung finden, welche allerdings mehr wissenschaftliches Interesse bietet, als dass sie technisch von Wichtigkeit wäre. Die Verff. haben kleine Mengen von Aluminium erhalten, wenn sie eine Mischung von Calciumcarbid und Aluminiumoxyd oder Kalk, Kohle und Aluminiumoxyd im elektrischen Ofen erhitzten. Eine Tabelle zeigt die Ergebnisse von 26 Versuchen. Es ergab sich, dass Aluminiumoxyd allein durch Kohle sich nicht zu Metall reduziren liess, selbst nicht bei den Temperaturen des elektrischen Ofens. Wenn aber zur Reduktion Calciumcarbid oder ein Kalk-Kohlegemisch, wie zur Carbidbildung erforderlich, angewandt wurde, gelang es das Oxyd theilweise zu Metall zu reduziren. Es scheint, dass erst durch Einwirkung des Carbides die Temperatur so weit gesteigert wird, dass die Reduktion möglich ist.

Verwendung. — Weit mehr als die metallurgische Gewinnung selbst steht die Frage nach der Vergrösserung des Absatzgebietes, nach der technischen Verwendbarkeit des Aluminiums im Vordergrunde des Interesses. Viel ist in dieser Hinsicht schon in den letzten Jahren geleistet worden und immer weiter wächst die Bedeutung des Aluminiums für das wirthschaftliche Leben der Menschen. Auch das verflossene Jahr hat seinen Beitrag dazu geliefert. Swan,[1] der in einem Vortrag über die Elektrochemische Industrie vor der Society of Chem. Industrie auch die Verwendbarkeit des Aluminiums besprochen hat, äussert sich dahin, dass wohl der grösste Theil des reduzirten Aluminiums in der Eisenindustrie verbraucht würde. Bekanntlich wird dasselbe beim Stahlguss zugegeben, wo es durch Sauerstoffentziehung und die dadurch erzeugte Erhöhung der Temperatur einen dünnflüssigen und dichten Guss ermöglicht. Hiernach ist wohl die wichtigste Verwendung die zu elektrischen Leitungen, welche Frage von Wilson[2] in einem Vortrag vor der British Association gebührende Beachtung gefunden hat. Wilson äussert sich sehr günstig für die Brauchbarkeit des Aluminiums zu diesen Zwecken. Es sei die elektrische Leitfähigkeit desselben, bezogen auf die Ge-

---

1) Journ. of Chem. Soc. **20**. 663—676 (1901); Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 943 (1901).

2) Engin. and Min. Journ. **72**. 452 (1901); Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 1093 (1901).

wichtseinheit doppelt so gross, wie die des Kupfers, so dass der Spannungsverlust in Aluminiumleitungen nur halb so gross ist, als der des Kupfers. Es lassen sich demnach die Träger der Leitungsdrähte bei gleicher Leitfähigkeit erheblich leichter machen. In der Diskussion, die sich an Wilson's Vortrag schloss, wurde von verschiedener Seite bezweifelt, ob Aluminiumleitungen gegen atmosphärische Einflüsse, mechanische, wie chemische genügend widerstandsfähig seien, so dass ihre Verwendbarkeit für lange Telegraphenleitungen noch zweifelhaft sei. Es scheint, als ob bis jetzt doch noch nicht genügend Erfahrungen gesammelt worden sind, um über diesen Punkt ein definitives Urtheil fällen zu können.

Nach einer anderen Mittheilung[1] soll indessen das Aluminium am Niagara und in Kalifornien an verschiedener Stelle in Kraftanlagen und zu Kraftleitungen mit Erfolg in Anwendung stehen.

Auch für die Legirungstechnik scheint das Aluminium immer mehr an Bedeutung zu gewinnen. In dem schon oben erwähnten Vortrag macht Wilson ebenfalls darauf aufmerksam. Ueber neue Nickel-Aluminiumlegirungen berichtet Häntschel (Engin. and Min. Journ. 72. 669, 1901). Es sind das eigentlich Legirungen des Nickels und Aluminiums mit Kupfer. Eine als „Nickel-Aluminium“ bezeichnete Legirung hat das spez. Gewicht 2,86 und soll besonders gute Eigenschaften besitzen, sich namentlich gut bearbeiten lassen. Mit „Minckin“ ist eine dem Neusilber ähnliche Legirung benannt, welche indessen mehr Nickel enthielt. Dieselbe soll besonders widerstandsfähig gegenüber der Einwirkung schwacher Säuren und Alkalien sein.

Richard's (Engin. and Min. Journ. 72. 715, 1901) hat Aluminium-Zinklegirungen von verschiedener Zusammensetzung untersucht und folgendes gefunden. Legirungen, die mehr Zink als Aluminium (selbst eine solche mit ebenso viel Zink als Aluminium) enthielten, hatten keine guten Eigenschaften, so dass eine Verwendbarkeit ausgeschlossen ist. Erst, wenn man mehr Aluminium als Zink nahm, so erhielt man technisch brauchbare Legirungen. Die besten Eigenschaften hat eine solche von 3 Theilen Aluminium auf 1 Theil Zink. Sie hat ein spez. Gewicht von 3,4, lässt sich ausgezeichnet bearbeiten, hat die Farbe von bestem Aluminium und lässt sich gut poliren. Sie ist nicht magnetisch und lässt sich daher gut zu wissenschaftlichen Instrumenten verarbeiten. Für feine Instrumente der verschiedensten Art wird diese leichte Zinkaluminiumlegirung von so werthvollen mechanischen Eigenschaften daher schon

1) Engin. and Min. Journ. 72. 594 (1901).

viel verwendet und hat die Verwendung derselben zu solchen Zwecken in letzter Zeit rapid zugenommen. Unter 25% Zinkgehalt der Aluminiumzinklegirungen nimmt die Festigkeit und Härte zu.

Tetmajer[1] hat im Auftrage der Aluminiumindustrie-Gesellschaft in Neuhausen eingehende Versuche mit Aluminium und seinen Legirungen ausgeführt und die Ergebnisse seiner Studien in einem ausführlichen Bericht veröffentlicht. Die Versuche erstreckten sich auf Reinaluminium, aluminiumhaltiges Messing, Aluminiumbronce mit 4,5—11% Aluminium und endlich zum Vergleich auch auf reines Kupfer. Das Reinaluminium enthielt noch 0,6% Eisen und 0,9% Silicium. Der Gehalt der Aluminiumbronce an Eisen lag zwischen 0,2 und 1,5%, der an Silicium zwischen 0,7 und 2,7%. Es konnte so der Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung mit den mechanischen Eigenschaften studirt werden. Messing mit einem Zusatz von Aluminium ist nur in der zuerst zur allgemeinen Orientirung ausgeführten kleinen Versuchsreihe herangezogen worden. Es wurde gegossenes Aluminiummessing angewandt. Hierbei wurde gefunden, dass die Festigkeit des Messings mit wachsendem Aluminiumgehalt zuerst steigt und dann wieder fällt. Das Maximum an Festigkeit ist bei weicheren Legirungen mit 3,4%, bei härteren mit etwa 1,4% Aluminium. Die Bruchdehnung fällt mit wachsendem Aluminiumgehalt. Silicium wirkt erheblich auf Erhöhung der Festigkeit und Herabsetzung der Bruchdehnung ein.

Die Hauptversuche betreffen Aluminiumbronce. Sie wurden ausgeführt mit gegossenem und gewalztem Material. Die Versuchsreihe über letzteres Material ist unvollständig. Eine solche über gezogenes Material fehlt ganz. Die Ergebnisse der chemischen Analysen, der Zerreiss-, Scheer-, Druck-, Biege- und Torsionsprüfungen sind in Tabellen zusammengestellt.

Für gegossene Aluminiumbronce ergiebt sich, dass die Festigkeit mit der Erhöhung des Aluminiumgehaltes von 5—10% wächst, während die Bruchdehnung abnimmt. Ebenso wirkt ein Zusatz von Eisen und Silicium. Eine 10prozentige Aluminiumbronce ist schon mit einem Silicium- und Eisengehalt von zusammen 1,5% so spröde, dass sie für praktische Zwecke nicht verwendbar ist. Die technologischen Rothbruchproben liessen eine vorzügliche Zähigkeit fast aller untersuchten auf 600° C. erwärmten Aluminiumbroncen erkennen. Reinaluminium ist kalt schmiedbar, Aluminiumbroncen sind es im Allgemeinen ebenfalls, jedoch nimmt bei diesen die Kaltschmiedbar-

1) Stahl und Eisen **21.** 813 (1901); Chem. Ztg. Repert. 243 (1901).

keit mit wachsendem Gehalte an Aluminium ab und wird bei etwa 10% Aluminium gleich Null. In warmem Zustande sind die Aluminiumbroncen plastisch, weich, bildsam und daher vorzüglich schmiedbar und nutzbar. Die günstigste Schmiedetemperatur ist helle Rothgluth. Bei Abnutzungsproben halten sich harte Aluminiumbroncen sehr gut, haben sich aber trotzdem als Lagermetall in der Praxis nicht bewährt.

Die Tabelle für gewalztes Material zeigt, dass die günstigsten Festigkeitseigenschaften diejenigen Aluminiumbroncen besitzen, deren Gehalt an Aluminium und Silicium zusammen zwischen 8 und 10% liegt. Bei mehr als 10% werden die Legirungen zu spröde und unter 8% bleibt die Festigkeit niedrig. Der Einfluss des Eisens tritt wenig hervor.

Das Goldschmidt'sche Reduktions- und Erhitzungsverfahren, über das in diesem Jahrbuch schon an verschiedener Stelle berichtet worden ist, hat durch seinen Erfinder eine Abänderung erfahren, welche für den Werth und die Ausbreitung des Verfahrens von grosser Bedeutung ist. Unter dem Titel „Aluminothermisches Schweissverfahren mit Hülfe eines automatisch wirkenden Absticheś" berichtet Goldschmidt selbst darüber in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 935 (1901). Diese neue Ausführung des Verfahrens beruht darauf, dass die ganze erforderliche Menge Thermit auf einmal in einen trichterförmigen Tiegel eingefüllt wird, der am Boden eine mit einem Eisenplättchen verschlossene kleine Oeffnung besitzt. Wenn das Thermit angezündet wird und niederbrennt, so sammelt sich das Metall am Boden. Die schliessende Eisenscheibe wird durch die Hitze geschmolzen und es erfolgt ein Entleeren der feuerflüssigen Masse.

Es fliesst so zuerst das Metall aus dem Tiegel und dann der Korund, während beim früheren Ausgiessen des Tiegels über den Rand zuerst der letztere ausfloss und dann erst das Metall folgte.

Wesentlich zur Erreichung eines guten und ruhigen Ausfliessens ist neben der Form der Tiegel die Grösse und Gestalt des Ausflussloches. Dasselbe ist nach oben etwas erweitert, hat eine Länge von 30—60 mm und ist in seinem engsten, untersten Theil 8—12 mm weit. Diese Dimensionen sind auch bei Verwendung grosser Mengen Thermits annähernd beizubehalten. Die Dicke der Verschlussbleche hängt von dem Thermitquantum ab, das zur Verwendung kommt. Benutzt man nur einige Kilogramm, so ist die Dicke der Bleche 2—3 mm; bei 10—15 kg bis 6 mm, bei grösseren Mengen sind zwei Bleche von 4—5 mm Dicke über einander zu legen. Der Durch-

messer der Plättchen, welche mit Hülfe eines kleinen Hammers in die Abstichhöhlung eingeschlagen werden, beträgt 20—30 mm. Wenn beim Einschlagen der Bleche von der Tiegelwandung etwas abbröckelt und die Oeffnung dadurch verstopft ist, so kann durch eine Hebelvorrichtung von unten her das Loch aufgestossen werden. Die Tiegel bestehen aus einem trichterförmigen Blechmantel, der mit einer hochfeuerfesten basischen Masse ausgekleidet ist. Neuerdings hat man in den Boden der Tiegel einen durchbohrten harten Magnesiastein eingesetzt, der besonders widerstandsfähig ist und zumeist mehr als 12 Abstiche aushält.

Sehr bemerkenswerth soll der höhere thermische Effekt dieses automatisch ausfliessenden Metalls im Gegensatz zu dem, durch Abgiessen des Korunds aus dem Tiegel gewonnen sein. Es erklärt sich dieses dadurch, dass beim Ausgiessen des Tiegels über den Rand eine gewisse Wärmemenge durch Ausstrahlung verloren geht. Da die ganze Thermitmenge hier in wenigen Sekunden niederbrennt, während bei der früheren Methode das Thermit nach und nach zur Reaktion kam, so ist dadurch auch eine bessere Wärmekonzentration möglich. Der nachfliessende Korund bedeckt das Eisen unmittelbar, so dass dasselbe noch längere Zeit flüssig bleibt. Infolge der hohen Temperatur des ausfliessenden Eisens können auf 1 kg Thermit noch etwa 100 g Eisen zugegeben werden, wodurch eine Ersparniss an Thermit möglich ist.

Von besonderer Bedeutung ist das Verfahren für das Zusammenschweissen von Eisenbahnschienen und soll sich dasselbe auch schon hier bewährt haben, wie durch ein Schreiben der Dresdener Strassenbahn, das der Verf. mitteilt, bestätigt wird. Bei dem früheren Verfahren, beim Ausgiessen des Tiegelinhalts über den Rand wurde sowohl das Schienenprofil als auch die den Stoss umgebende dünne Blechform innen rings mit einer dünnen Korundschicht überzogen. Das aus dem Thermit ausgeschmolzene Eisen sammelte sich am Boden der Form an und umgab fusslaschenartig die Schweissstelle. Es war indessen diese Fusslasche nicht direkt mit der Schiene verbunden, sondern durch die dünne Korundschicht getrennt und konnte daher leicht abgeschlagen werden.

Nach dem neuen Verfahren fällt diese Korundschicht fort und ein festverschweisster Schienenfuss umgiebt die Schweissstelle, diese wesentlich verstärkend. Die zur Schweissung benutzte zweitheilige Form besteht nicht mehr aus Blech, sondern aus feuerfestem Material mit Einlaufkanal an der Seite. Die Profile der Schienen, welche genau gerichtet sein müssen, müssen blank gefeilt sein, dagegen ist

ein Blankmachen der Schienenenden nicht nöthig, da durch die hohe Temperatur des Thermiteisens der ansitzende Rost zum Schmelzen gebracht wird und sich mit der Schlacke vereinigt. Die nachstehende Abbildung (Fig. 192) zeigt die Schienenschweissung auf der Strecke. Nach dem Abbrennen des Thermits werden die Schienenenden an einander gepresst. Man erhält so erstens eine Profilschweissung und zweitens eine mit der Schiene fest verbundene Fusslasche. Man braucht nur die Schrauben des Schienenklemmapparates, wie aus der Figur ersichtlich, anzuziehen und die Schweissung ist vollendet. Das



Fig. 192.

Schienenmaterial erleidet neben der Schweissstelle keine Veränderung. Zerreissproben haben ergeben, dass das erhitzte Material weder an Festigkeit noch an Dehnung einbüsst.

Es kann indessen nach diesem neuen Verfahren auch ein Zusammenschweissen der Schienen erfolgen, ohne dass gleichzeitig eine Profilschweissung einzutreten braucht. Die Ausführung ist dann genau ebenso wie beschrieben, nur werden die Schienen nicht zusammengepresst. Eventuell kann sogar eine Lücke am Stoss verbleiben, denn die Verbindung der Schienen ist durch einen derartigen Umguss durchaus gewährleistet, da ja eine vollständige Verschmelzung des Schienenfusses mit dem aus dem Tiegel ausfliessenden Eisen stattfindet.

Es wird besonders herorgehoben, dass sich der Preis für eine nach diesem Verfahren ausgeführte Schweissung selbst bei den

stärksten zur Verwendung kommenden Profilen billiger als eine gute Laschenverbindung stellt.

Zum Schluss berichtet Goldschmidt noch über eine interessante und wichtige Anwendungsweise des automatischen Verfahrens. Dasselbe soll eine schnelle und sichere Zusammenschweissung gebrochener Transmissions- und Schiffswellen jedweden Umfanges ermöglichen. Selbst Schiffswellen die durch Seewasser korrodirt sind, können durch Aufschweissen eines Ringes schnell wieder gebrauchsfähig gemacht werden. Da sich solche Verschweissungen selbst an Bord eines Schiffes ausführen lassen, so dürfte dieses Verfahren für die Marine von grösster Bedeutung sein.

Für die Anwendung des Aluminiums zu Gebrauchsgegenständen, Geräthen und Apparaten dürfte endlich das Patent von Heraeus (D. R. P. Nr. 118868 vom 20. Januar 1900) von Bedeutung sein, nach welchem es möglich ist Aluminium mit Aluminium zu verschweissen, worüber schon im vorigen Jahresbericht (dieses Jahrbuch VII S. 365) berichtet worden ist.

Liegt also der allgemeinen Verbreitung des Aluminiums zu verschiedenen Zwecken nichts im Wege, so wird fürs erste der Konsum noch sehr begrenzt durch die Produktion. In einem Artikel des Engineering and Mining. Journal **72**, S. 594 (1901), welcher die Frage behandelt, ob sich Kupfer durch Aluminium ersetzen liesse, wird die Aluminiumproduktion vom Jahre 1900 zu 5570 metrischen Tonnen angegeben und als Vergleich diejenige des Kupfers in demselben Jahre zu 492665 metrischen Tonnen. Es betrug somit die Aluminiumproduktion nur 1,1 % von der des Kupfers. Es kann also das Aluminium, wenn nicht die Produktion erheblich gesteigert wird, noch nicht in ernste Konkurrenz mit dem Kupfer treten.

Erz- oder Schwermetalle.

Kupfer.

Erzverarbeitung. — Die Gewinnung des Kupfers direkt aus Erzen auf elektrolytischem Wege beschäftigt noch immer die Köpfe der Metallurgen. Ein abschliessendes Urtheil über die neueren Verfahren, welche zum Theil versuchsweise in der Technik Anwendung fanden, lässt sich jetzt noch nicht fällen. Nach Coroda[1], der in einer längeren Arbeit die Elektrometallurgie des Kupfers (sowohl Erzverarbeitung, als auch Raffination) behandelt, ist das

1) Elettricitá **20**. 20—21, 39—41, 56—57, 67—70 (1901); Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 929 (1901).

Hoepfner-Verfahren im Erzgebirge, in Giessen und in Wildenau mit schlechtem Erfolg betrieben worden, dagegen soll in Papenburg ein 3 bis 4 prozentiges Erz von Rio Tinto erfolgreich nach diesem Verfahren verarbeitet worden sein. Dem Siemens u. Halske-Prozess wird der Erfolg abgesprochen.

Nach einem Verfahren der Illinois Reduction Comp (D. R. P. Nr. 120027 von 1899) soll das Rösten bei der Behandlung schwefelhaltiger Erze dadurch vermieden werden können, dass man dieselben bei Gegenwart von Braunstein mit Schwefelsäure behandelt, während man einen heissen Luftstrom in den Digerirbehälter eventuell unter Druck einführt, wodurch die Metallverbindungen namentlich die des Kupfers in Sulfate übergeführt werden. Aus der erhaltenen Sulfatlösung wird nach entsprechender Reinigung das Kupfer auf elektrolytischem Wege ausgefällt, wobei die zur Behandlung neuer Mengen Erz erforderlichen Reagentien wieder zurückerhalten werden.

Kessler[1] hat sich ein Verfahren (Am. Pat. Nr. 677089) zur Extraktion des Kupfers aus Erzen patentiren lassen, welches darin besteht, dass das Erz mit einer ammoniakalischen Lösung eines Cuprisalzes ausgelaugt wird. Der Prozess ist bestimmt für Erze, die das Kupfer als Metall, Oxyd oder Karbonat enthalten. Aus der Kupferlauge wird dann auf elektrolytischem Wege die Hälfte des Kupfers gefällt, wonach die Lösung wieder zur Extraktion benutzt wird. Das sich bei der Laugung bildende Cuprosalz ist bei der Elektrolyse wieder zu Cuprisalz regenerirt worden.

Ueber eine Kupferextraktionsanlage der Arlington Copper Comp. in Arlington im Staate New Jersey, deren Prinzipien sehr wenig von derjenigen des Siemens u. Halske-Prozesses abweichen, berichtet von Zwaluwenberg.[2] Das Erz ist Sandstein, der mit verschiedenen Kupfermineralien (hauptsächlich Kupferkarbonat) durchsetzt ist. Das Erz wird getrocknet, geröstet und dann mit einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure extrahirt. Aus der Lösung wird das Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen und die entkupferte Lösung, welche beträchtliche Mengen Ferrisulfat enthält, dann wieder zur Laugung benutzt. Durch wiederholtes Laugen und Elektrolysiren reichert sich die Lauge naturgemäss an Ferrisulfat an, so dass sie dann nicht mehr brauchbar wird und man zur Extraktion wieder frische Säure nehmen muss. Die Röstung bezweckt nicht so die Entfernung des Schwefels, als dass das Eisenoxyd unlöslich wird.

---

1) L'ind. électr-chim. 52 (1901). Electr. World **38**. 260 (1901).
2) Eng. and Min. Journ. **71**. 661 (1901); Chem.-Ztg. Repert. 1901. 203.

Andererseits soll das Erz durch die Röstung noch eine gut laugbare Beschaffenheit erhalten.

Die Gewinnung des Kupfers aus Kupfernickelstein nach dem Frasch-Verfahren welches schon im vorigen Jahresbericht Erwähnung fand, soll im Kapitel über Nickel besprochen werden.

Raffination. — Wie Swan[1] in seinem schon oben erwähnten Vortrag sehr richtig hervorhebt, ist die Kupferraffination ein vorzügliches Beispiel für die Vortheile, die die Elektricität den grossen metallurgischen Industriezweigen gewährt. Es ist jetzt möglich Kupfer von grosser Reinheit mit nur sehr geringem Kostenaufwand zu gewinnen. Bevor das elektrolytisch raffinirte Kupfer allgemein wurde, liess in den ersten Zeiten der grossen Kabellegungen die Leitfähigkeit des Kupfers zu wünschen übrig. Jetzt hat das zu Leitern benutzte Kupfer durchweg die Normalleitungsfähigkeit des reinen Kupfers, was eine Ersparniss von 10 % an Kupfer bedeutet, die man der Anwendung der Elektricität zur Raffination verdankt. Die Menge elektrolytisch hergestellten Kupfers wächst auch von Jahr zu Jahr.

Hauptproduzent sind die Vereinigten Staaten von Nordamerika, welche beinahe fünfmal (nach Angaben von Swan) so viel Kupfer liefern als die Raffinerien Englands und des europäischen Kontinents zusammen. Unter dem Titel „Der gegenwärtige Stand der elektrolytischen Metallraffinerie in den Vereinigten Staaten", hat Titus Ulke[2] eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, der wir folgendes entnehmen. Es wurden jetzt in den Vereinigten Staaten ausser den eigenen Rohprodukten noch eine beträchtliche Menge derartiger Materialien aus Mexiko, Australien, Tasmanien und Japan elektrolytisch raffinirt.

Im Jahre 1889 produzirten die Vereinigten Staaten 80000 short tons feines Kupfer, wovon 25000 elektrolytisch raffinirt waren. Nur fünf Jahre später war die Menge jährlich produzirten Elektrolytkupfers auf 57000 t herangewachsen und es ist seitdem die Produktion gleichmässig gestiegen, um im Jahre 1900 die enorme Zahl von 211000 t zu erreichen.

Die tägliche Produktion von elf Raffinerien beträgt 579 t, während aus dem behandelten Kupfer 1940000 Unzen Silber und 170000 Unzen Gold im Jahre gewonnen werden. So wird jetzt mehr als ein Drittel der Silberproduktion aus Kupfererzen gewonnen.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 943 (1901).

2) Elektr. Rev. 1901. S. 85 u. 101. Ref. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 190.

Die Kosten für die Kupferraffination betragen jetzt die Hälfte von dem, was sie vor zehn Jahren betragen haben. Nach Kontrakten, die neuerdings abgeschlossen wurden, sind die Kosten zu 8 $ pro Tonne angegeben.

Gegenwärtig sind nur zwei Raffinationsmethoden im Gebrauch — das „Multipel"-System und das „Serie"-System. Das letztere oder das Hayden-System steht nur auf zwei Raffinerien in Anwendung, bei Baltimore und bei Broklyn. Es wird nur mit Vortheil dort angewandt, wo das zu raffinirende Kupfer rein ist und leicht zu Platten von $^1/_4$ Zoll Dicke gewalzt werden kann. Dieses Walzen ist beim Serie-System erforderlich und wird dadurch beinahe ein Drittel der ganzen Kraft der Anlage konsumirt. Ausserdem muss, um das Walzen zu ermöglichen, das gewöhnliche Blasenkupfer (blister copper) auch besonders raffinirt werden. Diese beiden Faktoren haben die allgemeinere Verwendung desselben verhindert.

Bei dem gewöhnlich in Anwendung stehenden „Multipel"-System sind die Anoden in Platten gegossen, welche 1 bis 2 $^1/_2$ Zoll dick sind.

Die Zusammensetzung von typischem raffinirten Blasenkupfer ist gewöhnlich: 99,250 % Cu, 0,338 % Ag, 0,001 % Au, 0,300 % O, 0,054 % Pb, 0,033 % As, 0,009 % Pb, 0,008 % Se und Te, 0,002 % Bi, 0,002 % Ni und Spuren Eisen.

Das elektrolytisch raffinirte Kupfer, welches aus solchen Anoden erhalten wird, ist folgendermaassen zusammengesetzt: 99,925 % Cu, 0,001 % Ag, 0,070 % O, 0,002 % Pb, 0,001 % As und 0,001 % Pb.

Charakteristisch für die moderne Kupferraffination in den Vereinigten Staaten ist die praktische Anordnung der Anlage von den Schmelzöfen an bis zu den Bädern, sowie die maschinellen Transportvorrichtungen im Werk, wodurch bedeutend an Arbeitskraft gegen früher erspart wird. Dieses und dann die grosse Leistungsfähigkeit der Anlagen ermöglichen es, das Kupfer so billig zu raffiniren.

Folgende Tabelle giebt eine ausgezeichnete Uebersicht über die Leistungsfähigkeit der amerikanischen Kupferraffinerien.

Als Ergänzung hierzu sei eine kurze Beschreibung der elektrolytischen Anlage (Kupferraffineration) zu Anaconda erwähnt, welche die Electrical World bringt, und welche einige werthvolle Angaben über Stromverhältnisse, Anordnung der Bäder, Herstellung der Kathodenbleche und die Kontrolle des Betriebes enthält[1], und

1) Electr. World 1901 **37.** 186; Electr.-Met. 85. (1901).

ferner ein allgemein gehaltener Artikel von Walsch über die Kupferraffination in den Vereinigten Staaten.[1] Bezüglich der Herstellung von festem Elektrolytkupfer bespricht Swan[2] die neuen Prozesse von Elmore, Dumonlin, und Cowper Coles, nach welchen das Kupfer in brauchbarer und fein krystalliner Form niedergeschlagen werden kann und theilt Ergebnisse eigener auf diesem Gebiet gemachter Experimente mit. Hiernach könne durch Variiren der Zusammensetzung des Elektrolyten die Neigung zu grobkrystalliner Ausscheidung unterdrückt und ein Elektrolytkupfer erhalten werden, das an Glätte, Härte und Elasticität dem Walzkupfer nichts nachgiebt. Besonders gute Resultate wurden erzielt durch Hinzufügung kleiner Mengen Gelatine zum Elektrolyten. Der Zusatz durfte nur gering sein, weil grössere Mengen das Kupfer hart und brüchig machten.

Ferner haben Sayer und Spiers[3] Studien über die elektrolytische Kupferfällung veröffentlicht, welche für die Oekonomie der Kupferraffination nicht ohne Bedeutung sind, ebenso verdienen die Mittheilungen von Beadle[4] Beachtung, welcher die Fällung des Kupfers aus Elektrolyten verschiedener Zusammensetzung studirt hat.

Gold und Silber.

Die Frage, ob es nicht möglich sei, Amalgamation und elektolytische Extraktion oder allgemein Extraktion und Fällung in einem Apparat auf elektrolytischem Wege zu vereinigen, regt noch immer die Gemüther der Metallurgen auf. Auch im verflossenen Jahre sind eine Menge Vorschläge gemacht worden. Auf sie näher einzugehen würde uns hier zu weit führen und müssen wir auf die als Anhang gegebene Patentübersicht verweisen. Bis jetzt ist noch nicht bekannt geworden, dass eines der vielen in den letzten Jahren veröffentlichten Verfahren sich in der Praxis wirklich bewährt haben sollte, und scheint es, dass bis jetzt der Siemens u. Halske-Prozess die einzige Art der elektrolytischen Goldgewinnung ist, die sich den Anforderungen der Technik gewachsen gezeig that. Im vorigen Jahrbuch wurde dieses interessante und für die Verarbeitung der Golderze so wichtige Verfahren eingehend besprochen. Es ist wohl anzunehmen, dass dasselbe mit der wachsenden Verbreitung des Cyanidprozesses immer mehr Anwendung in der Praxis finden wird;

1) Electr. Rev. **39**. 213. (1901).
2) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 944. (1901).
3) Electro-Chemist and Met. **1**. 103. (1901) mit Fortsetzungen.
4) Electr. Met. **1**. 168. (1901).

Elektrolytische Kupferraffinerien

(In Betrieb

Nr.	Name und Ort	Art des gewöhnlich verarbeiteten Materials	Tägliche Produktion von elektrolytischem Kupfer in Tons (2000 lbs.)
1	Raritan Copper Works (Levison Bros.), Perth Amboy, N. J.	Kupfer von der United Verde, Utah B. & M. und Mt. Lyell	150 (Leistungsfähigkeit 160)
2	Anaconda Mining Co. Anaconda, Montana	Anaconda-Anoden	100 (Leistungsfähigkeit 135)
3	Baltimore Smelting and Rolling Comp., Baltimore	Anaconda-Anoden	80 (Leistungsfähigkeit 100)
4	Nichols Chemical Co., Laurel Hill, N. J.	Kupferanoden aus spanischem und canadischem Material und von der Mountain Copper Comp.	60
5	Boston and Montana Cons. Copper and Silver Mining Comp., Great Falls Mont.	Boston- und Montana-Anoden	60
6	Guggenheim Smelting Co., Perth Amboy, N. J.	Kupferanoden von mexikanischem und Colorado-Kupfer	50
7	Balbach Smelting and Refining Co., Newark, N. J.	Oxford-Anoden und gem. Material	30
8	Bridgeport Copper Co., Bridgeport, Ct.	Parrot-Anoden	30
9	Irvington Smelting and Refining Co., Irvington, N. J.	Gemischtes Material	9
10	Chicago Copper Refining Co., Blue Island, Ill.	Kupfer als Bleiprodukt und gem. Rohkupfer	5
11	Buffalo Copper Works, Buffalo, N. Y.	Silberhaltiger Kupfer-Lake Superior-Mischung.	5

in den Vereinigten Staaten.

im Jahre 1900.)

Zahl und Leistungsfähigkeit der Maschinen	Zahl der Bäder	Kombination der Elektroden	Tägliche Gold- und Silberproduktion aus dem Anodenschlamm
3 Westinghouse-Maschinen je 600 Kilowatt	1600	„Multiple“-System	8800 Unzen Ag 170 „ Au
6 Westinghouse-Maschinen je 270 Kw. 2 Westinghouse-Maschinen je 300 Kw. 1 Westinghouse-Maschine zu 220 Kw.	1430	„Multiple“-System	8000 Unzen Ag 35 „ Au
8 Edison-Maschinen je 80 Kw. 3 Westinghouse-Maschinen je 80 Kw.	540	„Serie“- und „Multiple“-System	6400 Unzen Ag 28 „ Au
4 General Electric-Maschinen je 200 Kw.	400	„Serie“-System	1000 Unzen Ag 34 „ Au
2 Westinghouse-Maschinen je 600 Kw.	600	„Multiple“-System	3960 Unzen Ag 9 „ Au
3 General Electric-Maschinen je 180 Kw.	390	„Multiple“-System	20000 Unzen Ag 175 „ Au
8 Excelsior-Maschinen je 75 Kw.	432	„Multiple“-System	2500 Unzen Ag 13 „ Au
3 General Elektric-Maschinen je 200 Kw.	432	„Multiple“-System	1800 Unzen Ag 6 „ Au
2 Hochhausen-Maschinen je 80 Kw.	90	„Multiple“-System	720 Unzen Ag 2 „ Au
2 Edison-Maschinen je 64 Kw.	200	„Multiple“-System	100 Unzen Ag 2,5 „ Au
1 General Elektric-Maschine zu 200 Kw.	100	„Multiple“-System	100 Unzen Ag 2 „ Au

nimmt ja doch die Verarbeitung der Schlämme immer mehr an Bedeutung zu, und gerade für die Entgoldung der aus diesen Produkten gewonnenen Laugen bietet der Siemens-Prozess gegenüber der Zinkfällung so bedeutende Vortheile.

Wells (Eng. and Min. Journ. **73**. 13 [1902]), welcher in einem kurzen Artikel einen Ueberblick über die Fortschritte auf dem Gebiete des Cyanidprozesses im Jahre 1901 giebt, führt aus, ein wie weites Feld sich der Cyanidprozess in den Vereinigten Staaten schon erobert hätte. Auch die Verarbeitung der Schlämme soll in diesem Lande mit Erfolg in Angriff genommen sein. Aus den Mittheilungen geht indessen hervor, dass die Fällung des Goldes nach dem Siemens-Verfahren in den Vereinigten Staaten noch keine allgemeine Anwendung gefunden hat.

Doch wird auch schon von amerikanischer Seite aus auf dieses Verfahren aufmerksam gemacht. So hebt Jory[1] die Vorzüge des Siemens u. Halske-Prozesses gegenüber der Zinkfällung hervor. Er sucht indessen an der Hand einiger Verbesserungsvorschläge zu beweisen, dass auch dieser Prozess noch unvollkommen sei. Da diese Ausführungen nichts Neues bieten, so soll hier auf dieselben nicht eingegangen werden.

Von Interese sind die Mittheilungen von Janin[2] über die Cyanidbehandlung kupferhaltiger Golderze im Lydenburg-Distrikt (Transvaal). Die Erze werden vor der eigentlichen Behandlung mit Cyanidlauge zur Entfernung des Kupfers mit einer Cuprocyanidlösung, die kein freies Cyanid enthält, behandelt. Diese Lauge löst das Kupfer, Gold aber nur sehr wenig. Nachdem so die Hauptmenge des Kupfers gelöst ist, wird das Gold durch gewöhnliche Cyankaliumlauge extrahirt.

Bezüglich der Fällung des Goldes äussert sich der Verf. dahin, dass bei geringem Kupfergehalt der Lauge die Fällung durch Zink glatt von statten geht. Wenn aber der Gehalt an Kupfer über 0,01 bis 0,02 steigt, so bedeckt es die Zinkschnitzel und verhindert die Goldfällung. Der Siemens u. Halske-Prozess bietet indessen für solche kupferhaltige Laugen manche Vortheile. Gold und Kupfer werden gefällt als ein harter, fest haftender Niederschlag an der Kathode. Auf den Anoden bildet sich eine feste Kruste, hauptsächlich bestehend aus Kupfer-Eisencyanverbindungen, was zu Kurzschlüssen Veranlassung giebt. Man hilft sich am besten, indem man die Anoden mit Säcken umhüllt, ferner benutzt man einen Strom,

---

1) Eng. and Min. Journ. **71**. 779. (1901); Chem. Ztg. Repert. S. 227. (1901).
2) Eng. and Min. Journ. **72**. 197 (1901); Chem. Ztg. Repert. S. 271 (1801).

der so schwach als möglich ist, und wechselt die Bleifolie täglich aus. Auch die Temperatur ist von Wichtigkeit. Im Winter muss die Lösung eventuell erhitzt werden.

Aus dem Gebiet der Gold- und Silberscheidung ist die schon oben erwähnte Arbeit von Titus Ulke[1] von Bedeutung, als sie einen vorzüglich über die amerikanischen Verhältnisse orientirt.

Der alte Moebius-Prozess, welcher auf Anwendung von festen Anoden beruht, ist im Betriebe in Pittsburg, Pa. und in Perth Amboy, N. J. Der neue Prozess von Moebius, bei welchem im Gegensatze zum alten ein bewegliches Band ohne Ende als Kathode benutzt wird, wurde in Perth Amboy aufgegeben, weil es Schwierigkeiten setzte, die Silberkrystalle von den Bändern abzustreichen. Vor ein paar Jahren indessen hat Nebel, ein früherer Assistent von Moebius, gefunden, dass durch Oel das feste Anhaften der elektrolytisch niedergeschlagenen Silberkrystalle verhindert würde, eine Beobachtung, welche zur Einführung des neuen Prozesses auf den Werken der neuen Globe Smelting and Refining Comp. Denver, Colo. geführt hat. Dank dieser und noch einiger daselbst eingeführten Verbesserungen arbeitet man dort mit bestem Erfolg nach dem neuen Verfahren.

Die beifolgende Tabelle zeigt am besten die Bedeutung und Ausdehnung dieses Industriezweiges in den Vereinigten Staaten.

Elektrolytische Silber-Raffinerien in den Vereinigten Staaten.

(Im Jahre 1900).

Nr.	Name und Ort	Material	Tägliche Produktion geschätzt
1	Guggenheim Smelting Co., Perth Amboy, N. J.	Goldhaltiges Silber	100000 Unzen (Troy)
2	Pennsylvania Lead Co., Pittsburg, Pa.	Goldhaltiges Silber	35000 Unzen (Troy)
3	Globe Smelting and Refining Comp., Denver, Col.	Goldhaltiges Silber	25000 Unzen (Troy)

Nach Titus Ulke ist der Prozess von Wohlwill, bestehend in der anodischen Goldraffination unreinen platinhaltigen Goldes unter Anwendung einer schwachen mit Salzsäure oder Natriumchlorid versetzten Goldchloridlösung als Elektrolyten, auf der alten Münze

1) Electr. Rev. 1901. S. 85 u. 101.

in Philadelphia einer Prüfung unterzogen worden. Die letztere fiel so günstig aus, dass die Einführung des Prozesses von Wohlwill mit kleinen Abänderungen auf der neuen Münze beschlossen wurde. Titus Ulke schätzt die tägliche Produktion der Anlage, welche zur Zeit der Veröffentlichung seiner Abhandlung noch im Bau begriffen war, auf 1000 Troy-Unzen. Das Material, welches geschieden wird, ist unreines Gold.

Zink.

Die Gewinnung des Zinks auf elektrochemischem Wege beschäftigt die Metallurgen noch immer in hohem Maasse. Auch das verflossene Jahr hat wieder eine Menge Vorschläge gebracht, über die hier berichtet werden soll. Eine grössere praktische Bedeutung hat die elektrometallurgische Zinkgewinnung indessen immer noch nicht, und scheint es, dass die Anlage von Bruner, Mond u. Co. wohl bis jetzt die einzige ist, die den Betrieb weiter fortgeführt hat. Nach einer Privatmittheilung von Dr. L. Hoepfner arbeitet man in der soeben erwähnten Anlage nach dem unveränderten Verfahren seines Bruders Dr. C. Hoepfner. Die Anlage liefert täglich drei Tonnen arsenfreies Zink, welches direkt aus den Erzen gewonnen wird, und als Nebenprodukt neun Tonnen Chlorkalk. Nach einer weiteren Mittheilung von L. Hoepfner (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 243. 1902) hat das Zink einen Reingehalt von 99,97 % und es wurden seit Beginn des Betriebes bis zum 30. April 1901 1663 Tonnen Zink und rund 5000 Tonnen Chlorkalk produzirt.

Elektrolyse wässriger Lösungen.

Bezüglich der Herstellung der zu elektrolysirenden Laugen sei hier zunächst ein Patent von Kellner erwähnt. (Engl. Pat. Nr. 7028 vom 9. Februar 1901).[1] Hiernach wird eine Zinkchloridlösung in folgender Weise hergestellt. Das geröstete Erz wird in Wasser eingetragen, in welches schweflige Säure eingeführt wird, bis kein Zink mehr in Lösung geht. Man lässt die Flüssigkeit sich absetzen und trennt die Lösung, welche Zink hauptsächlich als Bisulfit enthält, durch Dekantation vom festen Rückstand. Dann leitet man einen Luftstrom durch und über die Lauge, welche vortheilhafterweise erhitzt ist, um das Zinkbisulfit in Zinksulfat überzuführen. Nach entsprechender Reinigung dieser Lösung nach bekanntem Verfahren mischt man sie mit Kochsalz und erhält so Zinkchlorid und Natriumsulfat, welche durch Krystallisation getrennt werden. Nach

1) L'inductr. électr. Min. 8. 28. (1901).

einer Modifikation des Verfahrens kann die anfänglich erhaltene Lösung von Zinbisulfit bis zum Kochen erhitzt werden, wobei das Zinkmonosulfit ausgefällt wird, da es schwer in Wasser löslich ist. Es wird auf Flechtwerk ausgebreitet und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, oder aber die Sulfatbildung kann auch bewirkt werden, indem man das Monosulfit in schwefelsäurehaltigem Wasser auflöst und durch diese Lösung einen Luftstrom leitet.

Nach einem Patent von C. Hoepfner (Am. Pat. Nr. 663759 vom 11. Dez. 1900) wird die Zinkchloridlösung ebenfalls durch Behandeln mit schwefliger Säure und durch darauffolgende Umsetzung mit Alkalichlorid bewerkstelligt.

Ferner behandelt C. Hoepfner (Am. Pat. Nr. 664269 vom 18. Dez. 1900) das Oxyd des Zinks oder ein Material, welches dasselbe enthält mit einer Lösung von Calciumchlorid bei einer Temperatur, die höher ist als die normale, und unter einem stärkeren Druck als der atmosphärische.

Cowper Coles[1] (Am. Pat. Nr. 672637 vom 23. April 1901) geht zur Verarbeitung von Broken-Hill-Erzen oder auch Blei- und kupferhaltigen Zinkerzen folgendermaassen vor. Das Erz wird zerkleinert und mit $^1/_4$ seines Gewichts Zink- oder Kupfersulfid gemengt, todtgeröstet, um das Material porös zu halten. Jetzt wird gelaugt:

1. Mit verdünnter Schwefelsäure, um Zink und Kupfer zu lösen.
2. Mit einer starken Lösung von $NaOH$, um Blei zu lösen.
3. Mit einer Cyankaliumlösung, um die Edelmetalle zu extrahiren.

Während des Laugens mit verdünnter Schwefelsäure bleiben die Erze auf einer unlöslichen Anode zur Beschleunigung der Auflösung und man schickt einen Strom durch unter Anwendung einer Zinkkathode, die durch ein poröses Material geschützt ist. Die Lösung, welche beinahe oder ganz von freier Säure befreit ist, gelangt nun durch ein Filter, bestehend aus einem Gemisch von Kohle und Eisen, um das Kupfer auszufällen. Aus der so gereinigten Lauge wird das Zink elektrolytisch gefällt, indem man eine Bleianode und eine Kathode aus Gusseisen benutzt.

Zur Herstellung von dichtem Elektrolytzink empfiehlt Eschellmann (D. R. P. Nr. 124622 vom 28. Dez. 1897) die Anwendung eines auf und ab schwankenden Stromes (undulirenden). Man lässt den Strom regelmässig bei öfterer Wiederholung in der Zeiteinheit in der Weise auf und ab schwanken, dass er immer

1) Electr. World **37**. 730 (1901).

über Null gespannt bleibt. Indem nach Annahme des Erfinders der in beschriebener Weise pulsirende Strom den Ionen eine vibrirende Bewegung mittheilt, bewirkt er, dass sie die Abscheidungswiderstände glatter überwinden, so dass das Metall sich gleichmässig und in dicht metallischem Zustande niederschlägt. Je grösser die Modulationszahl des Stromes, um so dichter und schöner wird der Niederschlag. Andererseits lösen sich die Gasblasen leicht von der Kohlenanode, wodurch deren Haltbarkeit verlängert wird.

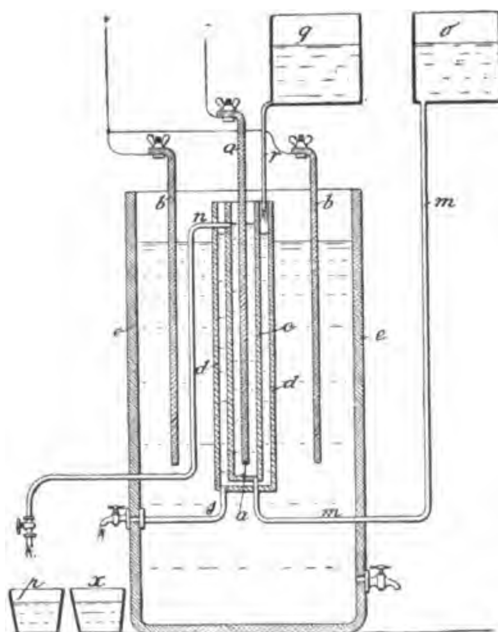


Fig. 193.

Mit löslichen Anoden wird nach einem neuen Verfahren der Société des Piles électriques (D. R. P. Nr. 118676 vom 24. November 1899, Engl. Pat. Nr. 9563 von 1900) gearbeitet. Es wird ein Apparat benutzt, durch dessen Konstruktion es verhindert werden soll, dass Spuren des die Anode umgebenden Metallsalzes die Zinksalzlösung verunreinigen. Wie aus der Abbildung leicht ersichtlich, ist das Bad durch zwei poröse Scheidewände in Anoden- und Kathodenraum getheilt. Zwischen diesen Scheidewänden wird durch Zu- und Abführen einer gut elektrisch leitenden Flüssigkeit eine Strömung hervorgerufen, welche jede Vermischung der in dem Anoden- und Kathodenraume befindlichen Salzlösungen verhindert. Sobald Spuren der Anodensalzlösung aus dem Anodenraum heraustreten, so werden sie sofort fortgeschwemmt und können nicht in den Kathodenraum dringen. Es wird hierdurch ein Locker- und Schwammigwerden des Zinkniederschlages besser verhindert als durch Anordnung mehrerer Diaphragmen zwischen Anode und Kathode, und zwar ohne den inneren Widerstand des Bades zu erhöhen. Ferner werden Temperaturerhöhungen der Kathodenflüssigkeit vermieden. Der Apparat soll auch zur elektrolytischen Zersetzung anderer Metallsalze dienen.

C. Hoepfner (Am. Pat. Nr. 669926 vom 27. Sept. 1899) ordnet ebenfalls zwischen der löslichen Anode und der Kathode zwei Scheidewände derart an, dass ein Zwischenraum gebildet wird, welcher mit einer Flüssigkeit von niedrigerem Lösungsdruck als die Zinksalzlösung im Kathodenraum gefüllt ist. Als Anode dienen vortheilhafterweise Blei oder Kupfer. In die Lösung der Zwischenabtheilung wird eine Hülfskathode hineingehängt, wodurch die Diffusion vom Anodenraum nach dem Kathodenraum verhindert wird. Bei Stromdurchgang werden Blei oder Kupfer an der Anode gelöst, während Zink an der Kathode gefällt wird. Falls in dem Zwischenraum Blei oder Kupfer diffundiren sollten, so werden sie an der Hülfskathode niedergeschlagen und die Kathodenflüssigkeit bleibt rein. Mit der Anodenflüssigkeit wird das zu verarbeitende zinkhaltige Material behandelt, wobei die Anodenmetalle gefällt werden und Zink in Lösung tritt. Die so erhaltene, entsprechend gereinigte Flüssigkeit kann dann als Kathodenflüssigkeit benutzt werden.

Bezüglich der direkten elektrolytischen Verarbeitung von Erzen, wo Extraktion und Fällung in ein und demselben Apparat vorgenommen werden, ist das Patent von Nothmann (D. R. P. Nr. 118291 vom 19. Okt. 1898) zu erwähnen. Nach diesem Verfahren wird das Erz durch die kathodische Wirkung des Stromes in Lösung gebracht und zu gleicher Zeit wieder an der Kathode niedergeschlagen. Das gemahlene Erz, welches das Zink als Oxyd oder Karbonat enthalten muss (ungeröstete Zinkblende hat ungünstige Resultate ergeben), wird direkt in den Elektrolysirbottich getragen, wobei als Elektrolyt alkalische Laugen oder neutrale Salze, wie schwefelsaures Ammonium, Chlorammonium etc., benutzt werden. Nach Angabe der Patentschrift findet nach Stromschluss sofort eine Abscheidung des Zinks an der Kathode aus dem Erzpulver statt. Hauptbedingung für eine rasche Abscheidung ist, dass das Erz in direkte Berührung mit der Kathode kommt. In kurzer Zeit ist das Zink bis auf 1 %, welches im Erz verbleibt, an der Kathode abgeschieden.

Peters[1], welcher in einer beachtenswerthen Arbeit die „Grundlagen und den jetzigen Stand der elektrolytischen Zinkgewinnung“ behandelt, hat mit diesem Verfahren von Nothmann Versuche in kleinem Maassstabe ausgeführt. Bezüglich der chemischen Vorgänge des Prozesses ist er der Ansicht, dass z. B. bei Benutzung einer Alkalilauge als Elektrolyt der sekundär an der Kathode

1) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 60. 587. (1901).

entwickelte Wasserstoff das Oxyd reducire. Das Metall werde in statu nascendi sofort von der Alkalilauge gelöst, aus welcher Lösung es wieder an der Kathode ausgeschieden wird. Es seien hier die von Peters ausgeführten Versuchsresultate, über die er in der erwähnten Arbeit berichtet hat, wiedergegeben. Als Ausgangsmaterial diente ein theilweise abgerösteter Galmei (mit noch 23,85 % CO_2) mit 26,34 % Zn und Galmeischlamm mit 8,73 % Zn. Der Elektrolyt bestand theils aus einer Lösung, die auf 1 l Wasser 50 g Ammoniumsulfat, 30 g Ammoniumacetat und 7,5 ccm 90 prozentiger Essigsäure enthielt theils aus 12 prozentiger Natronlauge. Als Anoden dienten Ferrosiliciumplatten, als Kathoden dünne Zinkbleche. Die für die Elektrolyse nöthige Stromspannung betrug bei dem sauren Bade 1,6 bis 1,8 Volt, bei dem alkalischen 1,1 bis 1,2 Volt. Die Stromdichte betrug bei dem sauren Elektrolyten 30 bis 50 Amp., bei dem alkalischen 100 bis 150 Amp. Zum Lösen und Niederschlagen von 1 kg Zink wurden in der sauren Lösung im Durchschnitt 4,2 Kw.-Stunden, in der alkalischen 6,4 gebraucht. Beim Erwärmen auf 60° lassen sich diese erforderlichen Energiemengen wesentlich herabsetzen. Die erhaltenen Zinkniederschläge waren kompakt, hatten bläulich-weisse Farbe und hafteten gut am Kathodenblech.

Schmelzflusselektrolyse.

Nach einem Prozess von Steinhardt, Vogel und Fry (D. R. P. Nr. 120970 vom 31. Dez. 1899 ab) wird die Entwässerung des Chlorzinks derart bewerkstelligt, dass man dasselbe zunächst durch einfaches Erhitzen so weit entwässert, als es möglich ist, ohne dass sich Zersetzung in Salzsäure und Zinkoxyd einstellt, und dann den Rückstand unter Vacuum bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt. Es soll hierdurch eine weitgehende, für die elektrolytische Zersetzung ausreichend vollkommene Entwässerung herbeigeführt werden, ohne dass merkliche Oxyd- oder Oxychloridbildung eintritt.

In einem Vortrag vor dem Institute of Mining and Metallurgy am 19. Juni 1901 hat Ashcroft das von ihm gemeinschaftlich mit Swinburne ausgearbeitete Verfahren, welches unter dem Namen „Phönix"-Prozess bekannt ist, besprochen.[1] Nach demselben soll Zink, Blei und Silber aus Mischerzen (Broken-Hill-Erzen) gewonnen werden. Das Verfahren besteht aus vier verschiedenen Operationen.

1. Die sulfidischen Erze werden zunächst zur Entfernung des Schwefels und zur Ueberführung der Sulfide in Chloride mit Chlor

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 829 (1901); vgl. ferner Berg- u. Hüttenm. Ztg. 60. 456 (1901).

behandelt. Es geschieht dieses in einem als „Konverter" bezeichneten Gefäss. Das Erz wird in demselben von einer Chlorzinkschmelze aufgenommen. Das Chlorgas tritt am Boden des Gefässes unter Druck ein. Die Temperatur der Schmelze wird auf wenigstens 650° erhalten, bei welcher Temperatur sich kein Chlorschwefel bildet, sondern der Schwefel abdestillirt und aufgefangen werden kann. Die geschmolzenen Chloride bleiben vermengt mit der Gangart, welche unangegriffen bleibt, im Konverter zurück und können abgestochen werden. Die Zersetzung soll schnell und vollständig von statten gehn, und die Reaktionswärme genügt meist, um den Konverter zu heizen. Bei einem Versuch wurden 1000 kg gemischter sulfidischer Erze mit

Pb = 29%, S = 21%, Gangart = 17%,
Zn = 26%, Fe = 5%, Mn = 2%

und 19 Unzen Silber pro Tonne mit 470 kg Chlor behandelt; es wurden 100 kg Schwefel und 1260 kg gemischter Chloride erhalten mit 23% Blei, 21% Zink und 13,5% Gangart.

2. Die Entsilberung der geschmolzenen Chloride erfolgt durch metallisches Blei. Hierauf wird das Blei entweder durch Zink oder durch Elektrolyse der Chloridschmelze gefällt.

3. Die so von Blei und Silber befreite Schmelze wird in einem Konverter mit Luft behandelt, um Eisen zu Eisenoxyd zu oxydiren, und man entfernt nun Gangart, Eisen und Manganoxyde dadurch, dass man das geschmolzene Gemenge absitzen lässt, das reine Zinkchlorid abgiesst und aus dem Bodensatz das Zinkchlorid auswäscht oder destillirt. Im ersteren Fall muss durch Eindampfen das wasserfreie Chlorid wieder hergestellt werden.

4. Die letzte Arbeit besteht in der feuerflüssigen Elektrolyse des Zinkchlorides zur Gewinnung des reinen Zinks. Hierfür sind besondere heizbare Oefen gebaut, die sich in einem neunmonatlichen Betrieb bewährt haben sollen. Diese Elektrolysiröfen haben etwa 6 Fuss Durchmesser, die Kohlen tauchen 6 Zoll in den Elektrolyten. Kathode ist das auf dem Boden befindliche Zink, etwa eine Tonne, das von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Die Konstruktion der Oefen ist aus Fig. 194 ersichtlich. Das Zinkchlorid wird auf etwa 475° erhalten. Das gewonnene Zink ist 99,8prozentig. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird dem Zinkchlorid Natrium- oder Kaliumchlorid zugesetzt. Die Kosten dieses Prozesses belaufen sich auf 56 Mark pro Tonne Erz bei Benutzung von Dampfkraft in Port Pirie oder 43 Mark bei Wasserkraft in Europa.

Huddle[1] hat mit diesem Verfahren einige Laboratoriumsversuche angestellt, worüber Döltz[2] referirt. In einer Retorte wurde ein Gemenge von Zinkblende und geschmolzenem Zinkchlorid mit Chlorgas behandelt bei Temperaturen, die sich zwischen 250° C. und Rothgluth bewegten. Es entstand kein Chlorschwefel, wohl aber entwich Schwefel. Die Reaktion war aber schwach. Es waren 25 g

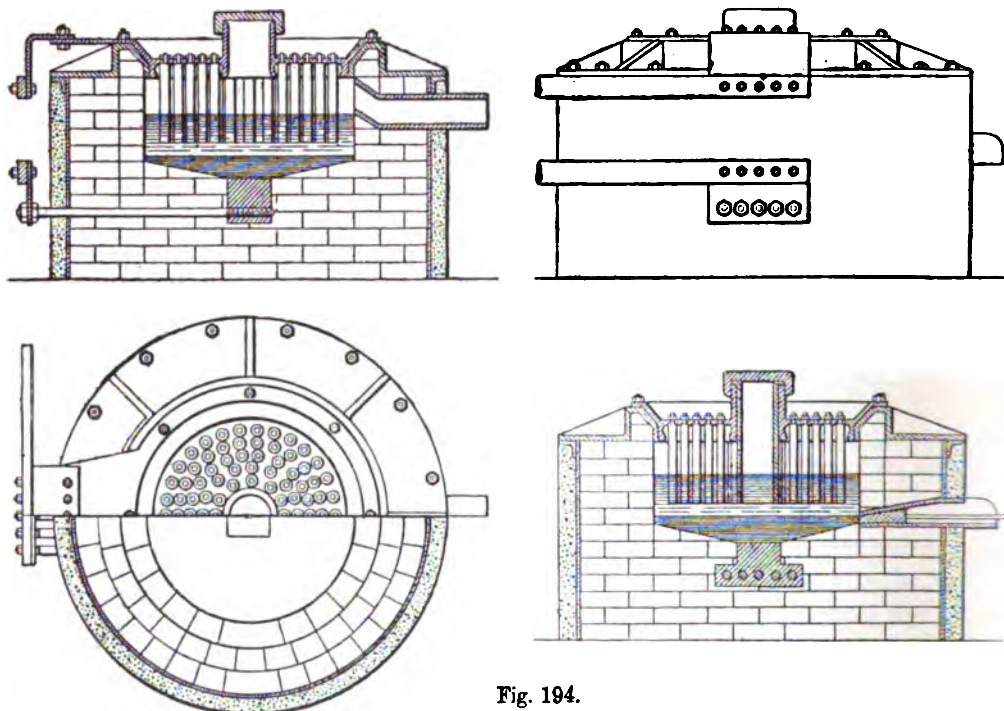


Fig. 194.

Chlorgas erforderlich, um beim Einwirken auf 4 g Zinkblende bei mässiger Rothgluth etwa zwei Drittel in Chlorid überzuführen. Ausserdem destillirte nach Huddle schon bei 400° Zinkchlorid mit über.

Huddle zieht aus seinen Experimenten den Schluss, dass das Swinburne-Ashcroft-Verfahren sich für die Praxis nicht eigne und wohl kaum Erfolg haben dürfte.

Nach einer Modifikation dieses Verfahrens wird zur Chloration anstatt Chlorgas Chlorschwefel benutzt, wobei unter Luftabschluss gearbeitet werden muss. (D. R. P. Nr. 126832 vom 10. Dez. 1899, Zusatz zum Patent Nr. 116863 vom 18. Juni 1898.)

---

1) Engin. and. Min. Journ. **71.** 556 (1901).

2) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **60.** 532 (1901).

Zinkreduktion im elektrischen Ofen.

Casaretti und Bertani[1] benutzen zur Reduktion des Zinkoxydes einen besonders konstruirten Lichtbogenofen mit oscillirenden Elektroden. Das Zinkoxyd wird gemischt mit 20—30% Koks; bei Gegenwart von Kieselsäure wird noch Kalk zugegeben. Dieses Gemenge wird zu Briketts geformt. Nach Bellok[2] soll der Prozess von einer elektrometallurgischen Gesellschaft ausgeführt werden. Die Produktion von 1 kg Zink erfordert zwei Pferdekraftstunden.

Zinn.

Die elektrochemische Zinnindustrie beschränkt sich noch immer auf die Verarbeitung von Abfallprodukten.

Die Entzinnung von Weissblechabfällen scheint immer mehr an Bedeutung zu gewinnen. Auch neue Verfahren sind in Vorschlag gebracht worden, auf die wir hier indessen nicht eingehen können, da sie in dem Abschnitt über Metallbearbeitung und Galvanotechnik Besprechung finden.

Zinnerze, besonders Silikate oder Zinnschlacken werden nach einem Verfahren von Brandenburg und Weyland (D. R. P. Nr. 123764 vom 22. Januar 1901) derart auf nassem Wege verarbeitet, dass man dieselben nach der Zerkleinerung mit einer heissen Lösung von Natriumbisulfat behandelt, anstatt, wie nach dem bekannten Verfahren von Bohne (D. R. P. Nr. 96198), mit Schwefelsäure. Die Zersetzung des Zinnsilikats soll sehr schnell erfolgen, und da das Bisulfat als Abfallprodukt der Salpetersäurefabrikation billig erhalten werden kann, so scheint dieses Verfahren nicht aussichtslos zu sein. Aus der Lösung wird nach entsprechender Reinigung derselben das Zinn elektrolytisch gefällt oder auch auf chemischem Wege.

Blei.

Auf dem Gebiet der elektrochemischen Bleigewinnung ist nur ein Vorschlag von Betts (Am. Pat. Nr. 679824) zu erwähnen.[3] Derselbe benutzt zur elektrolytischen Raffination von silberhaltigem Blei einen Elektrolyten, welcher eine saure Lösung einer Fluor-Silicium-Bleiverbindung ist. Die Kathoden sind verbleite Eisenplatten. Das niedergeschlagene Blei ist indessen auch nicht kompakter als bei den anderen elektrolytischen Raffinirprozessen. Betts hat nun

1) L'industrie électr. 1901. 8.
2) Electr. World 37. 322 (1901); Referat nach Elettricitá. Sept. 22.
3) Electr. World 38. 260 (1901).

einen Apparat erfunden, bei welchem die Elektroden eine nach der andern aus dem Bade gehoben, um ausserhalb desselben mit Porzellanwalzen fest gewalzt zu werden, und dann wieder ins Bad zurückgeführt werden.

Wenn die Kathoden genügend dick sind, so taucht man sie in ein Bad von flüssigem Blei, wo das Blei abschmilzt. Die Kathoden bleiben, wenn sie herausgehoben werden, mit einer dünnen Bleischicht bedeckt, welche das Eisen vor der Einwirkung der Säure schützt.

Arsen.

C. Hering hat eine interessante Abhandlung über die Reduktion von Arsenerzen im elektrischen Ofen veröffentlicht. (Electr. World **37**. 670, 1901.)[1] Der Verf. bespricht hierin den elektrischen Schmelzprozess von Westmann, welcher speziell die Erschliessung der Arsenerzlager Nordamerikas ermöglichen soll. Denn trotz des grossen Reichthums dieses Landes an derartigen Erzen ist die Arsenproduktion Amerikas sehr gering und es muss fast der ganze Bedarf aus Europa bezogen werden. Die Arsenerze sind oft sehr goldhaltig und enthalten andere werthvolle Metalle wie Nickel und Kobalt, deren Gewinnung wegen der Gegenwart von Arsen bisher unterlassen wurde. Um nun aus solchen Erzen (vornehmlich edelmetallhaltigen „Misspickel"-Erzen) das Arsen zu extrahiren unter gleichzeitiger Gewinnung eines Produktes, aus welchem die werthvollen Metalle leicht gewonnen werden können, hat Westmann einen elektrischen Prozess vorgeschlagen. Derselbe beruht auf denselben Prinzipien, wie die sonst übliche Gewinnung von metallischem Arsen auf trocknem Wege. In einem elektrischen Ofen wird der Arsenkies (FeAsS mit 46,1 As) allein und der Arsenikalkies (mit 63 bis 72,8 % As) unter Zuschlag von Schwefeleisen bei Luftabschluss erhitzt, wobei das Arsen als Metalldampf entweicht und in Kondensatoren aufgefangen wird, während Gold und Silber in einem geschmolzenen Stein, bestehend aus Ferrosulfid, zurückbleiben. Da das verflüchtigte Arsen fast die Hälfte des ursprünglichen Minerals bildet, so ist das weiter zu verarbeitende Produkt an Edelmetallen sehr angereichert.

Der Verf. hat den Prozess in einem kleinen derartigen Westmann'schen Ofen einer Prüfung unterzogen und theilt seine Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit mit. Der Ofen ist im Längsschnitt

---

1) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1901**. 614; Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 776 (**1901**); Engl. Pat. Nr. 17027 vom 25. Sept. 1900.

in Fig. 195 abgebildet. Auf dem Herde des Ofens sind Elektroden so angebracht, dass das Erz, welches durch luftdicht verschliessbare Oeffnungen der Decke des Ofens eingetragen wird, zwischen denselben zu liegen kommt und die elektrische Verbindung zwischen beiden bildet. Dasselbe leitet gut genug, um einen zum Schmelzen hinreichenden Strom durchzulassen, auch wenn es noch kalt ist. Als Strom wird Wechselstrom angewandt. An den Ofen schliessen sich an zwei gegenüber befindlichen Seiten Kondensatoren an, welche ausserhalb des Ofens durch eine Rohrleitung verbunden sind, in die eine umkehrbare Gebläsevorrichtung eingeschlossen ist. So bildet der Ofen mit den Kondensatoren einen abgeschlossenen Apparat. Durch den Ofen und die Kondensatoren lässt man einen Stickstoffstrom

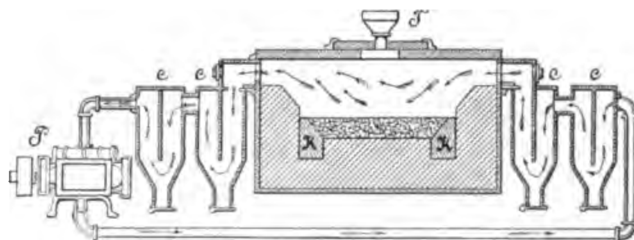


Fig. 195.

zirkuliren, welcher die Arsendämpfe mit sich führt und in den seiner Richtung entsprechenden Kondensatoren ablagert. Werden die letzteren nun durch die Arsendämpfe zu stark erwärmt, so wird die Richtung des Stickstoffstromes umgekehrt und die Arsendämpfe werden nun in die gegenüber befindlichen Kondensatoren gebracht. Der Stickstoff wird aus Luft durch Verbrennen von Arsendampf gewonnen und zirkulirt immer wieder durch den ganzen Apparat.

Bei den Versuchen, die der Verf. in dem kleinen Ofen ausgeführt hat, wurden 1140 Kw.-St. für die Verarbeitung einer Tonne Erz gebraucht. Der Strom betrug 4000—8400 Amp. Wechselstrom bei einer Frequenz von 120 und 12—22 Volt. Bei grösseren Oefen glaubt der Verf., dass nicht mehr wie 1000 Kw.-St. pro Tonne gebraucht werden würden.

Nach den Kraftverhältnissen am Niagara kommen hiernach die Kosten der Kraft auf etwa $^1/_4$ Cent pro amerik. Pfund Arsen, während metallisches Arsen etwa 6 Cents pro Pfund kostet.

Westmann war im Begriff dieses elektrische Arsengewinnungsverfahren für reiche Misspickelerze des Big Dan Grubenfeldes zur Ausführung zu bringen. Dasselbe ist von der Besitzerin des Pro-

zesses der Arsenical Ore Reduction Comp. of Newark N. J. angekauft worden. Die Erze sollen Gold und Silber im Werthe von 1 bis 31,20 $, im Durchschnitt 5,75 $ pro Tonne enthalten.

Vanadin.

Vanadin, seine Extraktion und Verwendung, betitelt sich eine Arbeit von H. Procter Smith (Journ. of Chem. Ind. 1901, S. 1183). Der Verf. hat Versuche angestellt, das Vanadin aus einem Vanadinbleierz Spaniens in technisch verwerthbarer Form darzustellen. Hierbei hatte er in erster Linie im Auge, eine Vanadineisenlegirung zu erzeugen. Das von ihm ausgearbeitete Verfahren zerfällt in zwei Theile:

1. Die Trennung des Erzes von Blei und die Herstellung einer Substanz, die Eisen und Vanadin in oxydischer Form enthält.

2. Die Reduktion des oxydischen Gemenges von Eisenoxyd und Vanadinoxyd.

Falls reines Vanadin hergestellt werden soll, müssen Eisen und Vanadin vor der Reduktion getrennt werden. Bei der Darstellung von Ferrovanadin ist dieses natürlich nicht erforderlich.

Das zu den Versuchen benutzte Erz hatte folgende Zusammensetzung:

PbO	= 34,15,
PbS	= 1,43,
V_2O_5	= 11,49,
Fe_2O_3	= 14,64,
SiO_2	= 35,67,
Mn_2O_3	= 0,77,
CaO	= 0,62,
CO_2	= 0,42,
MoO_3	= Spuren,
Ag	= 3 1/5 Unzen pro Tonne
	99,51.

Der erste Theil des Verfahrens, die Herstellung der Oxyde wird derart vorgenommen, dass das zerkleinerte Erz mit Natrium- oder Kaliumbisulfat in einem Kessel wie beim Pattinsonentsilbern, oder in einem kleinen Flammofen geschmolzen wird. Man geht hierbei so vor, dass man zuerst das Bisulfat einschmilzt und dann das Erz zuträgt, welches mit der Schmelze vermengt wird. Nach erfolgter Zersetzung lässt man die geschmolzene Masse in Formen fliessen. Nach dem Erkalten zerkleinert man das Material und laugt es in

Holzgefässen mit Wasser aus, indem man Eisen zugiebt (um etwa vorhandene Vanadinsäure in Vanadinoxyd überzuführen) und Wasserdampf zur Erhitzung der Flüssigkeit einleitet. Man erhält eine Lösung von Vanadiumsulfat, Eisensulfat, Natriumsulfat und wenig Mangansulfat, während Bleisulfat und Kieselsäure zusammen mit etwa unzersetztem Erz zurückbleiben. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und fällt aus der Lösung Eisen und Vanadin durch Natriumhydroxyd als Hydrate. Trennung des Niederschlages und Auswaschen erfolgt in einer Filterpresse. Die Filterkuchen haben folgende Zusammensetzung:

$V_2O_5 = 18\,\%$,
$Fe_2O_3 = 77{,}5\,\%$,
$SiO_2 = 1{,}4\,\%$,
Feuchtigkeit = $3{,}2\,\%$.

Die Reduktion erfolgt in einem elektrischen Lichtbogenofen durch Kohle unter Zusatz von Aluminium, oder allein durch Aluminium nach Goldschmidt. Bei der Reduktion mit elektrischer Erhitzung wurde genommen:

Getrocknetes Oxyd	8 Theile,
Gepulverte Holzkohle	2 „
Aluminium in Stücken	1 Theil.

Man erhält hierbei einen Regulus, welcher einen körnigen Bruch hat und spröde ist, von folgender Zusammensetzung:

Vanadin	16 %,
Eisen	70 %,
Silicium	2 %,
Aluminiumcarbid etc.	12 %.

Aluminium wird bei der Reduktion zugegeben, um die Reduktion zu vervollständigen, und weil bei der heftigen, durch dasselbe verursachten Reaktion das ganze Schmelzgut ordentlich durchwühlt wird, was besonders nöthig ist, wenn noch viel Natriumsalz im oxydischen Gemisch war.

Die Reduktion durch Aluminium allein nach Goldschmidt verläuft glatt ohne äussere Erwärmung. Aus einem Oxydgemisch von der Zusammensetzung:

$V_2O_5 = 16{,}6\,\%$,
$Fe_2O_3 = 58{,}2\,\%$,
$SiO_2 = 1{,}0\,\%$,
Feuchtigkeit = $5{,}6\,\%$,
Natriumsalze = $18{,}2\,\%$

wurde ein spröder, leichter Regulus erhalten von der Zusammensetzung:

V = 14,9%,
Fe = 58,1%,
Al = 26,0%,
Si = 1,3%.

Bei der Reduktion wurden auf 15 Theile Oxydgemisch $4\frac{1}{2}$ Theil Aluminium gewonnen.

Was nun die Verwendung der erhaltenen Legirungen anbetrifft, so lassen sich dieselben gut bei der Stahlfabrikation gebrauchen, ebenso wie Ferronickel, Ferrochrom etc. Nach Versuchen von Professor Arnold in Sheffield soll Vanadin die Festigkeit des Stahles erheblich erhöhen und demselben nach dem Ausglühen eine grössere Dehnbarkeit verleihen. Vanadinstahl ist besonders hart, wenn er gehärtet wird, andererseits wieder sehr weich, wenn er ausgeglüht wird. Demnach könnte Vanadin gute Dienste bei Herstellung von Panzerplatten und dergleichen Fabrikaten leisten.

Niob.

Moissan hat eine beträchtliche Menge Niobmetall im elektrischen Ofen dargestellt. Das Ausgangsprodukt war ein amerikanisches Mineral, welches Niob- und Tantalsäure enthielt. Zunächst wurde eine Legirung von Niob und Tantal hergestellt, indem das Mineral gepulvert und mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt wurde. Diese Legirung ist krystallin, von grauer Farbe, und enthält ungefähr 2% chemisch gebundenen Kohlenstoff.

Durch eine Reihe chemischer Reaktionen wird das Niob von dieser Legirung getrennt, wobei Niobsäure erhalten wird, die nach der Calcination weiss ist. Dieses weisse Pulver wird, mit pulverisirter Holzkohle gemischt, in Cylinder gedrückt. Die so hergestellten Briketts werden im elektrischen Ofen mit einem Strom von 600 Amp. und 50 Volt erhitzt. Man erhält einen schön geschmolzenen Regulus, welcher 2—3% chemisch gebundenen Kohlenstoff enthält. Derselbe ist sehr hart und ritzt sowohl Glas als auch Quarz. Salzsäure und Salpetersäure wirken auf das Metall nicht ein. Es legirt sich leicht mit anderen Metallen.[1]

Chrom.

Nach Swan[2] wird Chrom und Chromeisen nach dem Goldschmidt'schen Verfahren in Essen hergestellt, das ja auch indirekt

1) Electr. Rev. 39. 240. (1901).
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 952 (1901).

ein elektrisches Verfahren ist, weil ein elektrisch hergestelltes Produkt Aluminium dabei verwandt wird. Die Wilson Co. in Amerika stellt ferner Ferrochrom durch einen elektrischen Prozess her. Ausserdem wird Chrom noch in Bitterfeld und von einigen elektrometallurgischen Gesellschaften Frankreichs hergestellt.

Neumann (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 656, 1901) hat auf der VIII. Versammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Freiburg i. B. einen Vortrag über Elektrolytchrom gehalten, in welchem er über die elektrolytische Darstellung von Chrom aus wässrigen Lösungen berichtet.

Die Versuche wurden mit einfachen Chromsalzlösungen ausgeführt. Der Kathodenraum enthielt Chromlösung, der Anodenraum Mineralsäuren oder Salzlösungen. Als Kathode diente in der Regel Kohle, als Anode je nach der Lösung Blei, Platin, Kohle. Es musste, um brauchbare Niederschläge zu erhalten, für starke Bewegung der Kathodenlauge gesorgt werden.

Zunächst wurden Chromchloridlösungen elektrolysirt, welche 100 g Chrommetall im Liter enthielten, und zeigte es sich, dass es nur innerhalb bestimmter Grenzen der Konzentration, Stromdichte und Temperatur möglich ist, brauchbare Metallniederschläge zu erhalten. Reines Metall wurde erst bei Stromdichten von 9,1 Amp. pro Quadratdecimeter erhalten, bei niedrigeren Stromdichten gab es ein Gemisch von Metall und oxydischem Chrom. Die Beschaffenheit des Niederschlages ist nur gut bei Temperaturen bis zu 50°. Oberhalb dieser Grenze scheidet sich Chrom als schwarzes Pulver aus. Bezüglich der Konzentration wurde reines Chrom erhalten bei einer solchen von 100—158 g im Liter. Bei höherem Chromgehalt der Lösung wurde Metallpulver mit Chromchlorür, bei niedrigerem oxydisches Metall unter Wasserstoffentwicklung erhalten.

Es wurden ebenfalls Versuche mit Acetat- und Sulfatlösungen vorgenommen. Hinsichtlich der letzteren wurden ähnliche Resultate erhalten wie bei den Chloridlösungen. Die Acetate gaben nur mangelhafte Resultate und schlechte Stromausbeuten.

Das in der beschriebenen Weise hergestellte Elektrolytchrom hat die Neigung, in dünnen Plättchen abzuspringen, es lassen sich aber mehrere Millimeter dicke, blanke Ueberzüge auf der Kathode herstellen. Statt dieser mehr glatten Stücke kann man auch mehrere Millimeter starke, traubige Gebilde mit krystallinischen Auswüchsen bekommen, wenn man die Kathode selbst sehr stark rotiren lässt. Das Metall ist hellgrau metallglänzend und ähnelt stark dem blanken Stahl. Es ist sehr hart und spröde. Seine Reinheit ist sehr gross.

Das Elektrolytchrom zeigt ebenso wie das Goldschmidt'sche Chrom zwei verschiedene Zustände, den aktiven und passiven, die sich künstlich erzeugen und vernichten lassen.

In der sich an den Vortrag anschliessenden Diskussion weist Goldschmidt darauf hin, dass die Neumann'schen Untersuchungen wohl schwerlich die Grundlage zu einer Chromdarstellung im Grossen, wohl aber zu einer technich brauchbaren elektrolytischen Chromirung geben könnten. Chrom hält sich viel besser an der Luft als Nickel und Kobalt, und wenn es gelingt, fest haftende dünne Niederschläge auf Metall herzustellen, so wäre damit vielen Zweigen der Technik gedient.

Férée,[1] welcher gleichfalls die elektrolytische Darstellung von Chrom studirt hat, weist darauf hin, dass besonders schöne silberweisse Niederschläge erhalten werden aus der Lösung des Doppelchlorids von Chrom und Kalium. Dieselbe wurde bereitet durch Auflösen von 266,5 g Chromchlorid und 223 g Chlorkalium in 1 l Wasser. Bei einer Stromdichte von 0,15 Amp. pro qcm und einer Spannung von 8 Volt auf eine Kathodenfläche von 15 qcm bildet sich nach 3 Stunden ein Niederschlag von ca. 1 g.

Endlich sei noch eine Mittheilung der Firma Blackwell, Sons and Co. Ltd., Liverpool[2] erwähnt, in welcher ein von dieser Firma in den Handel gebrachtes sogenanntes „raffinirtes" Ferrochrom zur Herstellung von Chromeisenstahl angepriesen wird. Dieses Produkt enthält 60—70% Chrom, weniger als 1% Kohlenstoff und andere Verunreinigungen, und den Rest Eisen. Gegenüber dem Goldschmidt'schen Chrom hat es den Vortheil, dass es leicht schmelzbar ist und sich gut mit dem Stahlbade zu einer gleichmässigen Masse von hohem Chrom- und niedrigem Kohlenstoffgehalt vereinigt. Es führt z. B. 1 kg solches Ferrochrom, mit gegen 1% Kohlenstoff, einem Stahlbade von 100 kg 0,7% Chrom und 0,01% Kohlenstoff zu.

Mangan.

In einer höchst interessanten Abhandlung führt Gustav Gin[3] aus, dass eine elektrische Ferromanganfabrikation in Frankreich in den Pyrenäen nach dem Prozess von Simon unter sehr günstigen Bedingungen durchzuführen sei, da die Wasserfälle von Orlu (nahe

---

1) Bull. Soc Chim. 1901 3. Ser. **25**. 617; Chem. Ztg. Repert. **1901**. 216.

2) Elektro-Chem. and Met. **1**. 196 (1901).

3) La fabrication électrique du Ferro-Manganèse en France. Gustav Gin. Procédé Simon. Paris. Imprimerie et librairie centrales des chemins de fer, imprimerie Chaix, Rue Bergère 20. 1901.

Aix-les-Thermes) eine leicht zu verwerthende, billige Kraftquelle bieten und ausserdem Manganerze leicht zu haben sind.

Beim Prozess von Simon (Engl. Pat. Nr. 17190 vom 27. Sept. 1900),[1] dessen Vorzüge vom Verf. ausführlich geschildert werden, wird das Oxyd des Mangans in einer Flussspathschmelze gelöst, worauf die Abscheidung des Mangans auf elektrolytischem Wege erfolgt. Es ist ein ähnliches Prinzip wie bei der Aluminiumgewinnung. Die nebenstehende Abbildung erläutert den zum Schmelzprozess benutzten Ofen. Ein wichtiger Punkt bei diesem Prozess ist die Möglichkeit, die Temperatur derart zu reguliren, dass die Schmelze nur wenig höher erhitzt ist als der Schmelzpunkt des Mangans. Unter diesen Verhältnissen scheidet sich das Mangan geschmolzen ab, es findet aber trotzdem nur eine sehr geringe Verflüchtigung statt. Der Flussspath gestattet nicht nur die elektrolytische Zerlegung des Oxydes, sondern begünstigt auch aus leicht erklärlichen Gründen die Reduktion des Oxydes durch Kohle, wenn ein derartiges Gemisch in die Schmelze eingetragen wird. Ferner — führt der Verf. aus — sei noch ein Punkt zu berücksichtigen. Durch die elektrolytische Wirkung wird Fluor frei, verbindet sich einerseits mit dem Mangan zu Manganfluorür, welches dann wieder elektrolytisch zersetzt wird, andererseits aber auch mit dem Kohlenstoff zu Kohlenstofftetrafluorür, welches letztere in folgender Weise wirkt:

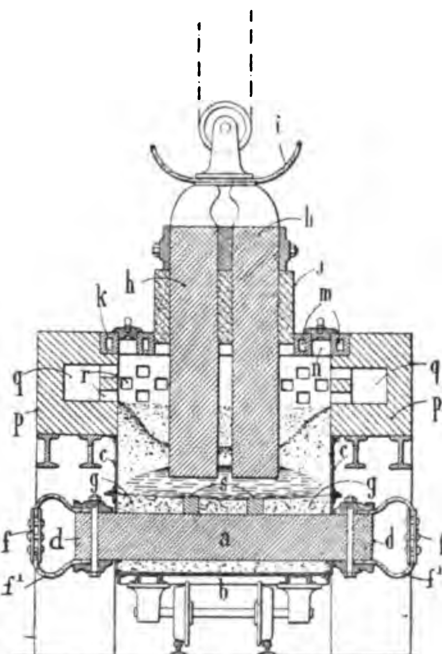


Fig. 196.

$$2P_2Mn_3 + 3Mn + 3CF_4 = 4PF_3 + 3Mn_3C$$
$$SiO_2 + CF_4 = CO_2 + SiF_4$$
$$4PF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 6O + 4P.$$

Der Phosphor soll so theilweise verflüchtigt werden, das Silicium fast ganz. Während beim Hochofenprozess der ganze Phosphor im

1) The Electr. Met. 1. 55 (1901).

reduzirten Metall verbleibt, wird hier ein grosser Theil entfernt, so dass es wahrscheinlich erscheint, dass man Produkte verarbeiten kann, die für den Hochofenprozess, weil zu unrein, nicht zu brauchen wären.

Die für die Elektrolyse nöthige Energie berechnet Gin zu 3475 Kw.-St. per Tonne Ferromangan, bei Verarbeitung eines Erzes von der Zusammensetzung: $6 Mn_3O_4$, $0{,}6 F_3O_4$, $3 CaO$, $6 SiO_2$.

Wenn man die Elimination des Mangans nur durch die Elektrolyse vornähme, so brauchte man 7—8 Volt per Ofen. Dieses hätte dann auch kolossale Dimensionen der Elektroden zur Folge. Es ist daher günstiger, den Prozess so auszuführen, dass die Trennung des Mangans gleichzeitig elektrolytisch und durch Reduktion mit Kohle von statten geht, indem man ein Gemisch von Oxyd und Kohle in das Bad einführt. Der Betrieb würde sich vortheilhafter gestalten und könnte man Oefen mit 30 Volt anwenden.

Es enthielt auf diese Weise hergestelltes Ferromangan nach Analysen von Gin folgende Bestandtheile:

	I.	II.
Mn	84,63	83,50
Fe	7,90	8,74
Si	0,19	0,32
C	6,98	7,32
P	0,09	0,12

Die Oefen sollen so gross gebaut werden, dass sie 150 Kilowatt brauchen.

Der Verf. giebt eine detaillirte Kalkulation über die etwaigen Betriebskosten, Installation, Bau etc. einer Anlage zur elektrischen Ferromanganfabrikation in Orlu und kommt zum Schluss, dass unter Berücksichtigung der Amortisation die Tonne Ferromangan 204 Frcs. kosten würde bei einer jährlichen Produktion von 20000 t. Als Vergleich wird eine Kostenberechnung für die Herstellung von Ferromangan im Hochofen gegeben und zwar an Orten, wo die Kohle nicht zu transportiren ist. Hiernach beliefen sich die Kosten für 1 t Ferromangan auf 279 Frcs., so dass die elektrische Gewinnung in Orlu somit bedeutend billiger käme als die Erzeugung von Ferromangan im Hochofen in den Kohlenrevieren.

Eisen.

Das bekannte Verfahren von Stassano findet durch Fumero[1] eingehende Besprechung. Uebereinstimmend mit diesen Angaben

1) Electr. World **37**. 737, Ref. nach Elettricitá **20**. 161.

berichtet Swan,[1] dass der elektrische Prozess von Stassano jetzt in grossem Maassstabe in Darfo, Norditalien, versucht wird, wo 1500 Pferdekräfte verfügbar sind und eine Ausbeute von 4000 t Stahl pro Jahr erwartet wird. In der Schweiz und in Schweden ist nach Swan ebenfalls die Anwendung des elektrischen Ofens zu gleichem Zweck in Betracht gezogen. Es sollen in einem in Betrieb befindlichen Werke 10 t pro Tag produzirt werden.

Die Société Electro-Metallurgique française hat sich einen anderen Prozess der elektrischen Eisendarstellung patentiren lassen[2] (Franz. Pat. Nr. 305317). Es sollen in ein und demselben Ofen Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl fabrizirt werden. Es wird ein Ofen angewendet, bei welchem das Metall nicht mit den Elektroden in Berührung kommt. Derselbe ist ein niedriger Ofen von rechteckigem Querschnitt, in den die Elektroden von oben vertikal hineinragen. Sowohl für die Schlacke als für das Metall sind Stichlöcher in entsprechender Höhe angebracht, so dass man beide Produkte beliebig entleeren kann. Die Reduktion der Erze und Weiterverarbeitung des Eisens können in demselben Apparat vorgenommen werden, indem man entsprechende Zuschläge giebt und die Temperatur variirt.

Ein Artikel der Engineering News[3] bespricht endlich die ökonomische Seite der elektrischen Eisenerzeugung. Nach den angeführten Berechnungen und Daten liegen allerdings die Verhältnisse nicht sehr günstig für die Entwicklung dieser Art der Eisengewinnung. Es lässt sich jetzt jedenfalls noch kein definitives Urtheil hierüber fällen, es scheint indessen nicht ausgeschlossen zu sein, dass das elektrische Schmelzverfahren die Verarbeitung mancher Eisenerzlager ermöglichen wird, wo billige Wasserkraft vorhanden ist, wo aber andererseits guter Koks nur zu Preisen beschafft werden könnte, bei welchen der Hochofenprozess nicht mehr lohnend ist.

Bezüglich der elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen ist ein Verfahren der Firma E. Merck in Darmstadt zu erwähnen (D. R. P. Nr. 126839 vom 2. Dez. 1900), bei welchem das Eisen aus Eisenchlorürlösungen niedergeschlagen wird. In der Patentschrift wird hervorgehoben, dass eine dauernd gute Eisenabscheidung nur möglich ist, wenn der Elektrolyt frei von Oxydsalzen des Eisens ist, und dass diese Bedingung nur in Eisenchlorürlösungen auf die Dauer

1) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 952.
2) L'Ind. électr. chim. **4**. 29 (1901).
3) Nach Eng. News 2. Mai 1901, Electr. World **37**. 874.

eingehalten werden könne. Aber auch bei Wahl eines solchen Elektrolyten werden nur gute Niederschläge erhalten, wenn man bei erhöhter Temperatur und unter Bewegung der Lauge oder der Kathode arbeitet. Man soll bei diesem Verfahren Platten von unbegrenzter Dicke bei Stromdichten erzeugen können, die ein schnelles Arbeiten ermöglichen. In einem Elektrolysirgefäss wird der Elektrolyt (100 kg Eisenchlorür auf 100 kg Wasser) eingefüllt und mit Eisenanoden und bewegten Kathoden (oder festen Kathoden bei entsprechender Rührvorrichtung) gearbeitet, wobei ein Strom von 3—4 Amp. pro qdm Kathodenfläche durchs Bad geschickt wird. Der Elektrolyt wird auf ungefähr 70° erwärmt.

Zuletzt möge noch an dieser Stelle ein Patent von Rossi, Naughton und Edmonds (D.R.P. Nr. 126091 vom 20. Febr. 1901) Besprechung finden, welches die Gewinnung des Titans aus titanhaltigen Eisenerzen betrifft. Das Erz wird mit so viel Kohle gemischt, als zur Reduktion der Eisenoxyde und der Kieselsäure erforderlich ist und mit so viel basischen Erden, als die vorhandene Titansäure zur Bildung basischer Titanate der betreffenden Erden bedarf. Dieses Gemisch wird bei einer solchen Temperatur erhitzt, dass nur Eisenoxyd und Kieselsäure reduzirt werden, während die Titansäure unreduzirt bleibt und sich mit den Erden zu einem Titanat verbindet.

Nickel und Kobalt.

Schon im letzten Jahrbuch wurde über das Nickelgewinnungsverfahren von Frasch berichtet. Im verflossenen Jahre nun sind dem Erfinder die amerikanischen Patente ertheilt worden (Nr. 669439 bis 669442 und Nr. 669899), welche im Engineering and Mining Journal (71. 428, 1901) Besprechung finden.[1] Jedes von diesen Patenten betrifft einen Theil der Erfindung, sie schützen aber nur alle zusammen das ganze Verfahren.

Patente Nr. 669439/40 schützen den Apparat und eine Methode zur elektrolytischen Extraktion von Metallen wie Kupfer, Nickel, Kobalt etc. aus ihren Erzen. Unter Benutzung einer Ammoniumsalzlösung als Elektrolyt können die Metalle, deren Hydroxyde in Ammoniak löslich sind, an der Anode gelöst werden, während Eisen als Hydroxyd gefällt wird. Bei einem Kupfernickelstein, welches Produkt der Erfinder wohl in erster Linie gemeint hat, werden z. B., unter Benutzung eines Elektrolyten von Ammonium-

1) Vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1022 ausführliches Referat.

sulfat, Kupfer und Nickel derart an der Anode extrahirt, dass sich lösliches Nickelammonium- und Kupferammoniumsulfat bilden. Das Metall wird an der Kathode niedergeschlagen unter Rückbildung von Ammoniumsulfat. Da Eisen nicht in Lösung geht, so erhält man einen reinen Elektrolyten, was der Hauptzweck dieser Extraktionsmethode ist. Anstatt des Ammoniumsulfats kann natürlich auch das Chlorid oder irgend ein Alkalisalz genommen werden, welches mit Kupfer und Nickel lösliche Doppelsalze bildet.

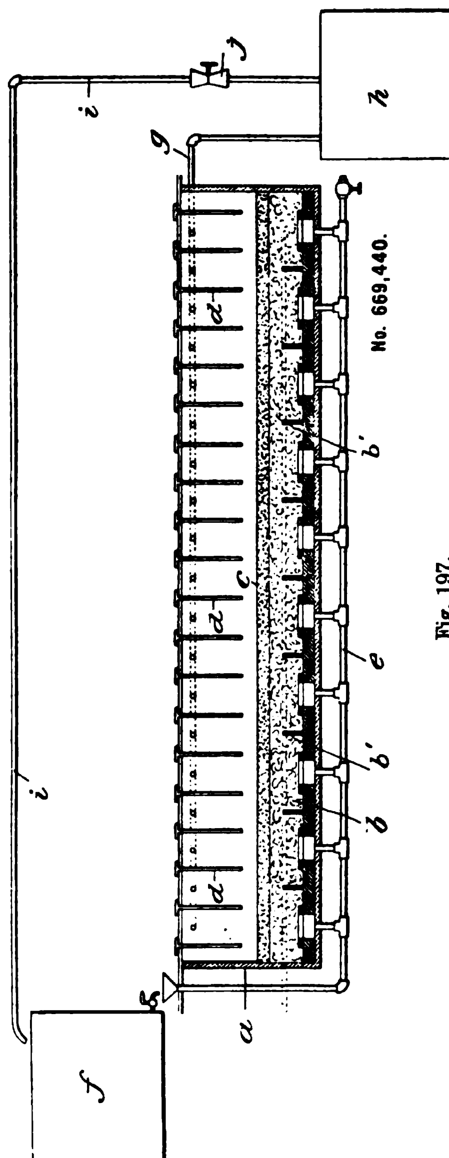


Fig. 197.

Der Apparat wird durch Fig. 197 erläutert. Die Lauge tritt aus dem Gefäss *f*, durch die Leitung *e* zwischen den Kohlenanoden *b* hindurch, in den Boden des Gefässes, wo der Stein aufgeschichtet ist. Durch Entladung des Anions werden Kupfer und Nickel in Lösung gebracht. Die so an Metall angereicherte Lauge fliesst durch ein Lager von indifferentem Material *c* zu den Kathoden *d*, wo das Kupfer abgeschieden wird. Aus dem Kathodenraum fliesst sie durch einen Ueberlauf bei *g* nach dem Gefäss *h* und wird von dort wieder nach *f* gepumpt.

Nach dem dritten Patent Nr. 669441 wird das Erz wieder anodisch extrahirt durch Elektrolyse eines Alkalichlorides. Es werden die Metalle wie Kupfer, Nickel, Eisen etc. an der Anode als Chloride in Lösung gebracht, während das Alkalimetall an der Kathode Hydrat bildet.

Das vierte Patent Nr. 669442 beschreibt die Anordnung der Apparate bei einer derartigen elektrolytischen Extraktion von Kupfer-

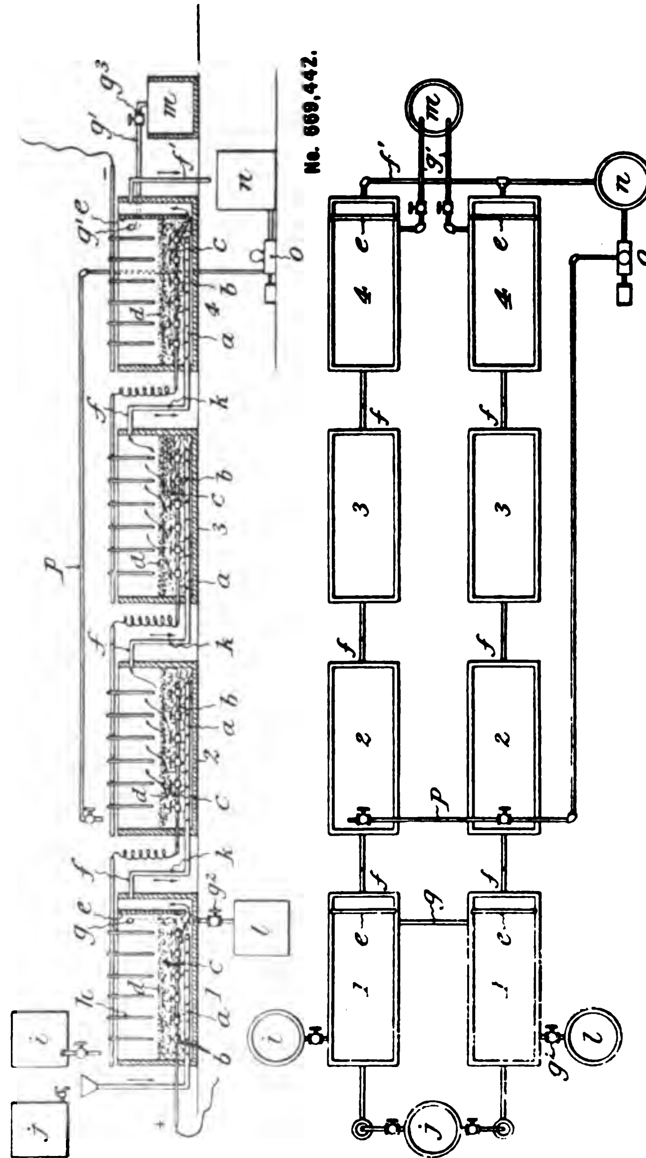


Fig. 198.

nickelerz und Kupfernickelstein. Die Abbildung Fig. 198 veranschaulicht dieselbe. Die Alkalichloridlösung, welche einerseits zur Extraktion der Metalle als zur Bildung von Alkalihydrat dienen

soll, gelangt auf zwei Wegen in die Zelle 1; ein Theil fliesst aus dem Reservoir *i* in den Kathodenraum, reichert sich an Alkalihydrat an, fliesst durch *g* in das daneben befindliche Bad 1, nimmt noch mehr Alkalihydrat auf und fliesst durch g^2 in das Reservoir *l* ab. Der zweite Theil fliesst aus dem Behälter *j*, durch die Löcher der Röhre *a* zwischen den Anoden *b* hindurch, in den Stein *c*; die sich entladenden Anionen lösen die Metalle an der Anode unter Bildung von Chloriden. Unter der rechts im Boden befindlichen Scheidewand tritt die Lauge, derart an Metallen angereichert, in den Raum rechts und fliesst durch das Rohr *f* in den Boden des zweiten Gefässes durch die Oeffnungen der Röhre *a*. Von da passirt sie, an Kupfer und Nickel angereichert, das Sanddiaphragma *c*, kommt nach den Kathoden, wo das Kupfer abgeschieden wird und fliesst durch das Abflussrohr in den Anodenraum des Gefässes 3 und so weiter fort bis zum letzten Bade. Dieses ist nun ähnlich konstruirt wie das erste, d. h. es enthält auch rechts einen durch eine nicht ganz auf den Boden reichende Scheidewand gebildeten Raum. Die Lauge tritt wieder am Boden des Gefässes ein. Während nur ein kleiner Theil durch das Sanddiaphragma nach dem Kathodenraum gelangt, wo diese Lauge vollständig entkupfert wird, fliesst der grössere Theil in den seitlichen Raum, von wo aus er nach *n* abgelassen wird. Von hier aus kann dann diese Lauge wieder nach Gefäss 2 gepumpt werden. Aus dem Kathodenraum gelangt die Lauge, welche jetzt nur noch Nickel, Eisen und Kobalt enthielt, nach dem Reservoir *m*. Eisen kann durch chemische Mittel getrennt werden und es geht die Lauge dann zur Kobalt-Nickelscheidung, die durch Elektrolyse oder chemische Mittel bewirkt wird.

Das fünfte Patent Nr. 669899 betrifft die Darstellung eines Nickelammoniumsulfats, das sich besonders zum Elektroplattiren eignen soll und durch Einleiten von Ammoniak in Nickelsalz erhalten wird. Es wird die Formel: $Ni(NH_3)_2 Cl_2 + 4 NH_3$ angegeben.

Allgemeines.

Es ist im verflossenen Jahre verschiedentlich darauf aufmerksam gemacht worden, dass das Calciumcarbid als Reduktionsmittel in der metallurgischen Praxis Verwendung finden könne. Bezüglich der Veröffentlichungen selbst sei hier auf das Kapitel über Calciumcarbid verwiesen.

Greene und Wahl (Am. Pat. Nr. 688510) haben sich ferner ein Verfahren zur Reduktion der Metalle aus ihren Oxyden durch Silicide patentiren lassen.

Von allgemeiner gehaltenen Arbeiten ist ausser der Swan'schen[1] Veröffentlichung, welche mehrfach erwähnt wurde, noch eine zusammenfassende Abhandlung von Kershaw[2] zu erwähnen. In derselben werden die Fortschritte der Elektrochemischen und Elektrometallurgischen Industrie der verschiedenen Länder übersichtlich besprochen.

Zum Schluss sei noch hier, da eine erschöpfende Behandlung der gesammten Patentlitteratur wegen Platzmangels in diesem Jahrbuch nicht möglich ist, als Ergänzung ein Ueberblick über die Patente des verflossenen Jahres gegeben. Hierbei sind der Uebersicht halber die Patente, welche direkt in den elektro-metallurgischen Betrieb hineingehören, getrennt von denjenigen, welche mehr allgemein metallurgischer Natur sind, aber der Vollständigkeit halber nicht fortgelassen werden konnten.

Deutsche Patente.

a) Elektrometallurgische.

Becker, Anodenträger für elektrolytische Behandlung von Metallabfällen. Nr. 118249.

Bergsoe, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Abfällen, Weissblech, Legirungen o. dgl. bezw. Reinigung des Rohzinns. Nr. 126949.

Brandenburg und Weyland, Verfahren zum Auslaugen von Zinnerzen, besonders Silikaten oder Zinnschlacken. Nr. 123764.

Deutsche Magnaliumgesellschaft in Berlin, Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegirungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt durch Elektrolyse. Nr. 121802. Magnesium wird elektrolytisch abgeschieden unter Benutzung einer Magnesiumaluminiumlegirung als Kathode.

Cruickshank u. Colemann, Vorrichtung zur Wiedergewinnung von Zinn und Zink aus verzinnten und verzinkten Metallabfällen auf elektrolytischem Wege. Nr. 119986.

Eschelmann, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. Nr. 124622.

Haag, Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen. Nr. 125004 und Nr. 125337.

Illinois Reduction Co., Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus seinen Erzen durch Behandlung derselben mit freier Säure in Gegenwart von Oxydationsmitteln. Nr. 120027.

Kynaston, Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. Nr. 126317. In einer elektrolytischen Zersetzungszelle sind neben vertikalen Anoden sehr grofse Oberflächen äusserst dünner Quecksilberschichten auf horizontalen Trägern reihenförmig über einander angeordnet, als Kathode dienend.

Merck, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorid. Nr. 126839.

Mies, Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder deren Legirungen auf elektrolytischem Wege. Nr. 125799. Das Porös- und Körnigwerden eines

1) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 943. Journ. of Chem. Soc. 20. 663—676 (1901).
2) Electr. Rev. 39. 446 (1901) mit Fortsetzungen.

Niederschlages soll dadurch vermieden werden, dafs man die Elektrolyse unter Druck setzt.

Nothmann, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Zinkerzen und zinkhaltigen Abfällen. Nr. 118291.

Quintaine, Verfahren zur elektrolytischen Ausfällung von Zinn in chemisch reinem Zustande. Nr. 118358.

Rossi, Mac Naughton u. Edmonds. Verfahren zur Herstellung von Titaneisenlegirungen. Nr. 118921. Vergl. Jahrbuch VII S. 391; ident. mit Engl. Pat. Nr. 8066 von 1900.

Rossi, Mc. Naughton u. Edmonds, Verfahren zur Gewinnung des Titans aus titanhaltigen Eisenerzen. Nr. 126091; identisch mit amer. Pat. Nr. 668266.

Société des piles électriques, Verfahren zur Gewinnung von Zink und Metallen mit Benutzung löslicher Anoden. Nr. 118670.

Swinburne, Verfahren zum Behandeln von Schwefelerzen. Zusatz zu Patent Nr. 116863 Pat. Nr. 126832. Einwirkung von Chlorschwefel auf die in einer Chloridschmelze gelösten Sulfide, anstatt Cl wie nach dem Hauptpatent.

b) Die für die Elektrochemie beachtenswerthen Patente aus dem Gebiete der allgemeinen Metallurgie.

Allgemeine Thermitgesellschaft m. b. H., Verfahren zum Erhitzen von Metallen zwecks Bearbeitung und Vereinigung derselben. Nr. 97585.

— Verfahren zum Erhitzen von Metallen durch Benutzung chemischer Reaktionswärme. I. Zusatz zu Patent Nr. 97585 Patent Nr. 102985.

— Verfahren zum Ausbessern oder Verstärken von Schmiede-, Walz- oder Gussstücken. II. Zusatz zu Patent Nr. 97585 Patent Nr. 103121.

— Verfahren unter Benutzung von Reaktionswärme. Nr. 116400.

— Verfahren zur Herstellung feuerfester Gegenstände. Nr. 104928.

Aluminium- und Magnesiumfabrik in Hemelingen. Verfahren zum Legiren von Magnesium mit Metallen und Metalllegirungen. Nr. 122312.

Babé u. Tricart, Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Stoffen durch Destillation. Nr. 121801. Zur Reduktion wird Soda und Kohle genommen, welche Agentien mit dem Erz zu Briketts geformt in entsprechenden Oefen der Destillation unterworfen werden.

Babé u. Tricart, Retorte für Zinkgewinnung. Nr. 119518.

Baker, Verfahren zur Herstellung von Bormetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumcarbid. Nr. 126492.

Berg, Wolfram und Kupfer enthaltende Aluminiumlegirung mit einem Zusatz von Zink in Form von Kupferzink. Nr. 123820.

Bullier u. Société des Carbures métalliques. Verfahren zur Darstellung von Schwermetallen bezw. von Carbiden im Schmelzfluss. Nr. 118177. Reduktion der betreffenden Halogensalze im Schmelzflufs durch Calciumcarbid.

Bullier u. Société des Carbures métalliques, Verfahren zur Abscheidung und Trennung von Metallen zusammengesetzter Schwefelerze. Nr. 120969. Reduction durch Calciumcarbid.

Brunjes, Verfahren zum Aufschliessen von zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. Nr. 122091. Schmelzen mit Natriumsulfat und Kohle.

Cantenot, Apparat zum kontinuirlichen Verdampfen von Salzlösungen. Nr. 124239. Verdampfen in luftverdünntem Raum.

Caspar u. Oertel, Manganarmer, gegebenenfalls auch Nickel enthaltener Chrom-Siliciumstahl nebst Verfahren zu seiner Herstellung. Nr. 127226.

Chase, Verfahren zur Behandlung kupferhaltiger Schwefelkiese. Nr. 120277.

Röstung zum Schluss unter Zusatz von NaCl, dann Auslaugen.

Chemische Fabrik Innerste Thal, Verfahren zur Verarbeitung von zink- und barymhaltigen Kupferschlacken. Nr. 126452. Trennung der zerkleinerten Schlackentheilchen nach dem spez. Gewicht. Die einzelnen erhaltenen Theilschlacken werden, für sich gesondert, der Destillation unterworfen.

Clark, Verfahren zur Gewinnung der Metalle aus oxydischen oder gerösteten sulfidischen zinkischen Mischerzen. Nr. 122207. Destillation des Zinkes in mit basischem Futter versehenen Retorten, worauf der Rückstand weiter verarbeitet wird.

De Bechi, Behandlung von Erzen, welche Kupfer, Zink und Blei in inniger Mischung enthalten. Zusatz zum Patent Nr. 100242 Patent Nr. 119985. Ein durch Kalkmilch gefälltes chlorhaltiges Zinkhydrat wird durch Erhitzen auf Rothgluth bei Zutritt von Luft von seinem Chlorgehalt befreit.

Demmler, Bethmont u. Arbola, Aluminiumnickelbronce. Nr. 127414.

Deutsche Magnaliumgesellschaft, Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums. Nr. 119643. Zusatz zu Nr. 113935.

Deutsche Magnaliumgesellschaft, Verfahren zur Herstellung von dichten Gussstücken aus Legirungen von Aluminium und Magnesium durch schnelle Wärmeentziehung. Nr. 125334.

Ekker u. Krajcsics, Verfahren zur Herstellung einer silberfarbigen Metalllegirung. Nr. 123919.

Ekker u. Krajcsics, Verfahren zur Herstellung einer nickelfarbigen Metalllegirung. Nr. 123750.

Eschmann, Verfahren zum Härten von Stahl. Nr. 124361.

Ganelin, Verfahren zum Aufschliessen von natürlichen oder vorbereiteten oxydischen Erzen u. dgl., insbesondere von blei- und silberhaltigen Erzen. Nr. 124846. Eintragen des oxydischen Erzes in eine Schmelze, wie z. B. ein Halogensalz, wobei Eisenoxyd nicht gelöst wird, während Silber und Blei gelöst werden.

Germot, Verfahren zur Gewinnung von reinem Blei und reinem Silber aus silberhaltigem Bleiglanz durch Scheidung vermittelst Einblasens von Luft in den geschmolzenen Bleiglanz in einen silberhaltigen und einen silberfreien Teil. Nr. 120028.

Halvorsen, Verfahren zur Gewinnung von Gold aus goldhaltigem Sand vermittelst einer Flüssigkeit von mittlerem spec. Gewicht. Nr. 122355. Als solche dient die Schmelze eines Metalles oder einer Legirung, die bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber leicht schmelzbar ist.

Heraeus, Verfahren zum Vereinigen von Aluminium mit Aluminium. Nr. 118868. Zusammenschweissen unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln.

Hildt, Verfahren zum Chloriren von gold- und silberhaltigen sulfidischen Mischerzen. Nr. 126840.

A. Hoepfner. Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelerzen. Nr. 126396. Auslaugen von Schwefelblei durch eine heifse kochsalzhaltige Kupferchloridlösung oder Eisenchloridlösung.

Hopkins, Tiegelschmelzofen mit seitlichen Luftzuführungsöffnungen. Nr. 120341.

Hopkins, Tiegelschmelzofen, Zusatz zu Patent Nr. 120341 Patent Nr. 120932.

Ivanof, Verfahren zur Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Erzen. Nr. 122637. Schachtofen, verbunden mit Frischapparat.

Joubert, Verfahren zur Herstellung von Kaliumnatriumlegirungen im Vacuum. Nr. 122544. Zusammenschmelzen von Kalium mit Aetznatron, oder umgekehrt von Natrium mit Aetzkali.

Kirpatrick-Picard, Verfahren zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen, insbesondere von bleireichen Zinkerzen. Nr. 122663. Conf. Engl. Patent Nr. 15166.

Martino u. Stubbs, Verfahren zur Fällung von Gold aus Chlorid oder Bromidlösungen. Nr. 121800. Fällung durch Acetylen, indem man das Gas einleitet oder in der Lösung aus Calciumcarbid herstellt. Gleichzeitig Einwirkung der Luft.

Müller, Verfahren zum Rauhen von Metallgegenständen. Nr. 119963.

Polzenius, Verfahren zum Löthen von Aluminium und dessen Legirungen unter einander oder mit anderen Metallen. Nr. 126914.

Reynolds, Retortenofen zum Schmelzen von Metallen u. dergl. Nr. 120062.

Rudy, Verfahren zur Herstellung geripptor Platten aus Weichmetall. Nr. 128030.

Sébillot, Niederschlagkammer für Zinkschachtöfen. Nr. 122126.

Siemens u. Halske, Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus Schwefelerzen oder Hüttenprodukten. Nr. 121324. Reduktion durch Calciumcarbid.

Société générale des Aciers fins, Verfahren zum Herstellen von Chromstahl. Nr. 120310. Ein Strahl flüssigen Martinstahles wird auf ein in einer Gießpfanne befindliches Gemisch von Aluminiumpulver und Chromeisen ausgegossen.

Steinhart, Vogel u. Fry, Verfahren zur Entwässerung von Zinkchlorid. Nr. 120970. Erhitzen im Vacuum bis zum Schmelzpunkt.

Taquet, Verfahren zur Verarbeitung von Zinksulfatlösungen. Nr. 124847. Behandeln der Lösung mit Erdalkalichlorid und -Oxyd. Der erhaltene Niederschlag wird mit Kohle reduzirt, wobei Zink und Erdalkalisulfid erhalten wird.

Thermit-Gesellschaft, Verfahren zum Vereinigen metallischer Körper miteinander durch ein mittels Aluminium aus seinen Verbindungen ausgeschiedenes Metall. Nr. 125088.

The intractable ore treatment Comp., Verhüttung von Arsen, Antimon und Tellur haltenden Schwefelerzen. Nr. 124886. Arsen und Antimon werden als Sulfide, Tellur als solches verflüchtigt.

Whitlock, Verfahren zur völligen Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen in freiem Zustande. Nr. 127565. Destillationsprozess mit besonders geregelter Zuführung von Luft.

Wieland, Verfahren zur Vereinigung von aus Kupfer, Aluminium oder ähnlichen Metallen oder deren Legirungen bestehenden Drähten, Platten u. dergl. Nr. 122137.

Englische Patente.

a) Elektrometallurgische.

Abel (Société des piles électriques). Elektrolytischer Prozess für Zink und andere Metallsalze mit löslichen Anoden. Nr. 9563. Conf. D. R. P. Nr. 118670.

Brandenburg und Weyland, Prozess zur Extraktion von Zinn aus Erzen und Schlacke. Nr. 8376.

British Aluminium Co. Ltd. (Cowles), Elektrischer Schmelzprozess und Apparat. Nr. 9676.

British Aluminium Co. Ltd. (Cowles), Gewinnung flüchtiger Elemente aus ihren Erzen und Verbindungen. Nr. 9903. In einem Bade mit porösen Kathoden, welches bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt der Metalle gehalten wird, werden die letzteren aus ihren Verbindungen eliminirt, gehen in flüchtiger Form durch die Kathode aus dem Bade heraus und werden kondensirt.

b) Die für die Elektrochemie beachtenswerthen Patente aus dem Gebiete der allgemeinen Metallurgie.

Alvisi, Chlorationsprozess. Nr. 23493. Behandlung von natürlichen und künstlichen sulfidischen Produkten mit freiem Chlorgas.

Armstrong, Verfahren und Apparat zur Verarbeitung von Zinkerzen. Nr. 3462. Armstrong, Verfahren zur Darstellung flüchtiger Metalle, insbesondere von Quecksilber, Antimon und Cadmium. Nr. 15879. Schachtofen mit einer sich daran schliessenden Kondensationsvorrichtung, wo durch ein partielles Vacuum die flüchtigen Produkte durch metallisches Quecksilber gesaugt werden.

Babé u. Tricard, Verfahren und Apparat zur Extraktion von Zink. Nr. 10915. Reduktion durch Kohle und Soda in besonders konstruirten Destillationsöfen.

Barton u. Mc. Ghie, Verfahren zur Entzinkung von zinkhaltigem Entsilberungsblei. Nr. 19273. Conf. Amer. Patent Nr. 689275.

Blackmoore, Reduktion von Metallen und Legirungen. Nr. 11933. Conf. Amer. Patent Nr. 675190.

Boult (Goldschmidt), Darstellung von Stahl. Nr. 21552.

Butterfield, Gewinnung von Antimon und Abscheidung von Gold aus Antimonerzen. Nr. 331. Auslaugen des Antimons durch Ferrichloridlösung.

Bullier et Société des carbures métalliques, Verfahren zur metallurgischen Behandlung von Metallsulfiden und sulfidischen Erzen. Nr. 9046. Conf. D. R. P. Nr. 120969.

Bradford, Verfahren zur Gewinnung von Zinn aus Schlacken, Härtlingen oder andern Nebenprodukten der Zinnerzschmelze oder Zinndarstellung. Nr. 19592. Eisenhaltige Nebenprodukte des Zinnbetriebes werden mit Schwefel oder entsprechenden schwefelhaltigen Substanzen bei grosser Hitze verschmolzen, wobei Eisen an Schwefel gebunden wird, während sich Zinn verflüchtigt und als Oxyd gewonnen werden kann.

Collins, Clancy u. Marsland, Verfahren zur Extraktion von Gold, Silber, Blei, Zink und andern Metallen aus ihren sulfidischen Erzen. Nr. 9503.

Creau, Darstellung von Eisen aus seinen Legirungen. Nr. 17639.

Dietrich, Verfahren zur Darstellung von stark kohlenstoffhaltigem Stahl. Nr. 11832. Ausgiessen des flüssigen Stahles auf Theer oder eine andere Substanz, die flüssig ist, oder beim Erhitzen flüssig wird und kohlenstoffhaltig ist.

Duke, Extraktion von Gold aus Seewasser und andern goldhaltigen Lösungen. Nr. 22389. Fällung des Goldes durch Aluminiumhydroxyd oder ein anderes Agens, das einerseits Gold frei macht, andererseits das Sichniedersetzen des Niederschlages beschleunigt.

Elbers, Verfahren zur Behandlung geschmolzener Hochofenschlacke. Nr. 8333.

Ferraris, Behandlung von gemahlenen Erzen zur Trennung von Metallen wie Blei, Zink, Kupfer, Eisen, Silber und Gold. Nr. 12349.

Ferraris, Ofen zur Darstellung von Zink und anderen Metallen. Nr. 15831.

Gib, Schmelzofen. Nr. 11301.

Goldschmidt, Schweissverfahren. Nr. 20894.

Gutensohn u. Price, Verfahren zur Entschwefelung sulfidischer Erze. Nr. 13263.

Greenway, Verfahren und Apparat zur Reinigung von Eisen und Stahl in geschmolzenem Zustande. Nr. 13653.

Grunauer, Behandlung von Gussstahl zum Zweck der Gewinnung einer Legirung. Nr. 1375.

Hatmaker (Hennig), Legirung und Verfahren zu ihrer Darstellung. Nr. 19316.

Herter, Verfahren zum Giessen und gleichzeitigem Reinigen von Rohzink

des Zinks. Fällung des Zinks aus der Lauge durch Calciumpolysulfid.

Rossi, Mc. Naughton u. Edmunds, Konzentrationsverfahren für Titanoxyde. Nr. 3582. Vgl. D. R. P. Nr. 126091 und Amer. Pat. Nr. 668266.

Rousseau, Tragbarer Ofen zum Schmelzen von Stahl und anderen Metallen. Nr. 17179.

Ruthenburg, Verfahren und Apparat zum Agglomeriren zerkleinerter Erze und Konzentrate und zur Reduktion von Metallen aus ihnen. Nr. 13867.

Seemann, Apparat und Verfahren zur Behandlung von Kupfererzen. Nr. 18864. Extraktion von Kupfer aus Erzen, die es als Karbonat oder Metall enthalten, durch eine Ammoniaklösung in besonders konstruirten Gefässen.

Simon, Darstellung von Eisen. Nr. 20513.

Slater u. Galloway, Apparat zur ökonomischen Behandlung goldhaltiger Stoffe. Nr. 23811.

Société anon. intern. des usines et fonderies d'Aluminium, Verfahren zur Vereinigung von Aluminium mit Eisen und Stahl. Nr. 23046.

Sörensen, Verfahren zur Vorbereitung von Aluminium für das Löthen. Nr. 16864.

Sudre u. Thierry, Verarbeitung von Oxyden der Metalle und Nichtmetalle. Nr. 1491.

Talbot, Verfahren zur Herstellung von Formstücken zum Auslegen von metallurgischen Oefen. Nr. 14503.

Twynam, Direkte Erzeugung von Eisen und Stahl. Nr. 4896.

Wheatly, Darstellung von Legirungen. Nr. 8097.

Wheatly (Clyde Chem. Co. Ltd.), Verfahren zur Extraktion von Chromoxyd aus seinen Erzen und zu seiner Ueberführung in lösliche Erze. Nr. 5249.

Wiszniewska u. Strzelecki, Verfahren zum Schweissen von Aluminium und seinen Legirungen. Nr. 3531.

Warsey u. Lancashire, Verfahren und Apparat zur Verarbeitung von Erzgemischen. Nr. 3668.

Amerikanische Patente.

a) Elektrometallurgische.

Anderson, Apparat zur Elektrolyse der Alkalimetallsalze. Nr. 678851.

Barricks, Nr. 669058. Elektrischer Amalgamator, bestehend aus einer Reihe unter einander angeordneter Tröge von besonderer Konstruktion. Quecksilber dient als Kathode, der Elektrolyt ist eine Kochsalzlösung.

Betts, Raffiniren von Blei durch Elektrolyse. Nr. 679824.

Collins, Nr. 668282. Elektrischer Amalgamator, bestehend aus einem Bottich mit Rührvorrichtung. Als Kathode dient eine mit Quecksilber bedeckte Eisenplatte, als Elektrolyt eine Kochsalzlösung. Die Anode befindet sich seitlich in einem mit dem Gefäss kommunizirenden Rohr.

Cowper Coles, Behandlung von zinkhaltigen Erzen. Nr. 672637 u. 674809, Verfahren und Apparat.

Cowles, Verfahren zur Zersetzung von Natriumverbindungen. Nr. 673761. Erhitzen von Natriumaluminat mit Kohle, wobei flüchtiges Natrium und Aluminiumcarbid in geschmolzenem Zustande erhalten wird.

Cowles, Elektrischer Schmelzprozess und Verfahren zur Reduktion von Natriumverbindungen. Nr. 676577. Wie Patent Nr. 673761, nur dass hier noch andere Oxyde zugegeben werden, welche gleichzeitig mit dem Aluminium reduzirt werden und Aluminiumlegirungen bilden.

Davis, Cementirung von Eisen und Stahl. Nr. 687612. Die eine Seite der Platte wird derart behandelt, dass zwischen ihr als einer Elektrode und gegenüberliegenden Kohlenstiften Lichtbögen gebildet werden, während die andere Seite durch geeignete Mittel gekühlt wird.

Frasch, Nr. 669439, 669440 u. 669442. Elektrolytische Metallgewinnung.

Frasch, Alkaligewinnung. Nr. 669441.

Frasch, Darstellung von Nickelsalzen. Nr. 669899.

Gasch, Gewinnung von eisen- und manganfreien Zinklösungen. Nr. 682794. Abwechselndes Rösten und Laugen mit konz. Schwefelsäure.

Ghiglieri u. Shofield, Amalgamator. Nr. 672524. Flacher Kasten mit als Kathoden angeordneten Rührvorrichtungen.

Hall, Reinigung von Bauxit. Nr. 677207 u. 677208.

Hall, Reinigung von Bauxit. Nr. 678732. Zusammenschmelzen von Bauxit oder einem anderen unreinen Oxyd des Aluminiums mit Flussspath oder einem anderen Fluorid.

Hall, Herstellung reiner krystallisirter Thonerde. Nr. 677209 (schützt die Herstellung dieses Artikels).

Höpfner, Elektrolytische Metallextraktion. Nr. 669926.

Hoopes, Reinigung von Aluminium. Nr. 673364.

Irvine, Reduktion von Erzen oder Verbindungen. Nr. 681367. Elektrischer Widerstandsofen.

Irvine, Metallextraktion. Nr. 689674. Gleichzeitige elektrolytische Extraktion und Fällung. Vgl. Zeitschr. für Elektroch. 1902 S. 131.

Kellner, Gewinnung von Zink. Nr. 690295.

Kessler, Verfahren zur Extraktion von Kupfer aus Erzen oder Tailings. Nr. 677089.

Kugel, Elektrolytische Darstellung von Nickel und seinen Legirungen. Nr. 665915.

Küch, Verfahren zur elektrischen Verbindung von Platin-Drähten oder -Blechen mit metallischen Körpern. Nr. 684695.

Orr, Regenerirung benutzter Cyanidlösungen. Nr. 689017 und 689018. Zink- und kupferhaltige Cyanidllösungen werden zur Entfernung des Kupfers mit Zinkanoden elektrolysirt, dann setzt man kaustisches Alkali, Kalk und ein lösliches Alkalisulfid zu, um das Zink als Zinksulfidniederschlag zu fällen.

Rossi u. Mac Naughton, Darstellung von Konzentraten mit hohem Gehalt an Titanoxyden. Nr. 668266.

Rouse, Apparat zur elektrolytischen Extraktion von Silber und Gold aus ihren Erzen. Nr. 668842. Elektrolytische Extraktion, bei welcher durch Rührvorrichtungen das Erz in der Schwebe gehalten wird.

P. y Sacio, Apparat zur Goldgewinnung. Nr. 690190. Amalgamator mit seitlich angebrachtem Elektrolysirgefäss.

Scholl, Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus ihren geschmolzenen Verbindungen. Nr. 679997.

Shin, Gewinnung von Zink. Nr. 678816. Elektrolytische Fällung des Zinks aus seinen Lösungen, wobei es als Amalgam gewonnen wird.

Stewart, Apparat zur Gewinnung von Gold aus Cyanidlösungen. Nr. 678526. Ein langer horizontaler Kasten, auf dessen Boden Quecksilber als Kathode ausgegossen ist. Eine Serie von transversalen Anoden taucht in die durch den Kasten fliessende Cyanidlösung.

b) Die für die Elektrochemie beachtenswerthen Patente aus dem Gebiete der allgemeinen Metallurgie.

Armstrong, Apparat zur Behandlung von Erzen. Nr. 677614. Flammofen besonderer Konstruktion.

Bartholomew, Amalgamationsapparat zur hydraulischen Gewinnung von Gold aus Alluvialsanden. Nr. 669911.

Bartholomew, Goldseparator. Nr. 675123. Details und Erweiterungen zum Pat. Nr. 669911.

Barton u. Mac Ghie, Entfernung von Zink und Blei. Nr. 689275. Einwirkung von geschmolzenem kausti-

schen Alkali und Sauerstoff auf die geschmolzenen Legirungen.

de Bechi, Behandlung zinkführender Erze. Nr. 681609. Komplexe Zinkerze werden mit einem Chlorid eines Alkali oder einer alkalischen Erde gemengt, geröstet, hierauf mit Reduktionsmitteln erhitzt, wobei Zn als Chlorid und Oxyd verflüchtigt wird.

Best, Verfahren und Ofen zur Behandlung von Erzen (Röstofen). Nr. 674595.

Bailey, Erzröstofen. Nr. 687913.

Black, Amalgamator. Nr. 681034. Pfannenartiger Apparat.

Blackmore, Reduktion von Metallen u. Darstellung von Legirungen. Nr. 675190. Auf in einer indifferenten Schmelze gelöste Oxyde wird ein Metallcarbid zur Einwirkung gebracht.

Blackmore, Reduktionsverfahren für Metalle. Nr. 685198. Einwirkung von Carbid auf ein geschmolzenes Bad einer Verbindung von Metalloxyd und Alkalimetall, spec. gemeint Natriumaluminat und Calciumcarbid.

Bull, Gewinnung von Gold aus Seewasser. Nr. 679215. Fällung durch Kalk.

Bullier, Verfahren zur Reduktion von Metallsulfiden. Nr. 673974. Reduktion durch Calciumcarbid.

Burfeind, Behandlung von Kupfer- und Edelmetallamalgam. Nr. 671988. Entfernung des Ca durch Behandlung mit Schwefel.

Burrows, Entschwefelung von Erzen. Nr. 680313.

Burton, Erzröst- und Destillirapparat. Nr. 679452.

Charlier, Schmelzofen. Nr. 687557.

Carter, Goldseparator. Nr. 676419. Aufbereitungsapparat mit an einer Welle angebrachten rotirenden Sieben.

Chavot und Hozanna, Darstellung von Legirungen des Eisens und Stahls. Nr. 680694.

Currie, Prozess zur Behandlung von Erzen (Chloration). Nr. 690361.

Dumoulin, Schmelzofen. Nr. 683107.

Dürr, Erzröstofen. Nr. 687718.

Elmore, Trennung mineralischer Substanzen durch die selektive Einwirkung von Oel. Nr. 689070.

Frasch, Darstellung von Nickelsalzen. Nr. 689391.

Godbe, Auslaugen von Erzen. Nr. 682612.

Grollet, Extraktion von Gold aus Erzen. Nr. 682324. Gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Brom auf Golderze.

Greene und Wahl, Verfahren zur Darstellung von Metallen. Nr. 688510. Reduktion der Oxyde durch Silicide.

Guitermann, Zinkgewinnung aus Erzen. Nr. 669410. Reduktion durch Gase, dann Destillation.

Halloway u. Lake, Verfahren zur Darstellung von Wolframaten. Nr. 667705. Zusammenschmelzen von fein gepulvertem Wolframerz mit Alkalisilikat.

Hambleton, Goldgewinnungs-Apparat. Nr. 689612. Amalgamator von konischer Form.

Heathmann, Apparat zur Extraktion von Gold und zur Konzentration von Erzen und Metallen. Nr. 690278.

Heskett u. Jones, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Stahl. Nr. 675215 u. 675329.

Hoyt, Amalgamator. Nr. 686300. Verbindung von Trögen mit darin rotirenden Wellen und Platten.

Hunt, Verfahren der Gewinnung von Edelmetallen aus ihren Lösungen. Nr. 689190. Fällung durch Aluminium, hierauf Amalgamation.

Johnson, Röstofen. Nr. 675281.

Jocelyn, Amalgamationsapparat. Nr. 678183.

Journeay, Konzentrator, Amalgamator und Scheider. Nr. 688096.

Kendal, Behandlung von gold- u. silberführenden Erzen. Nr. 671704. Auslaugen mit einer Lösung von Thiocyanat und Cyanid.

Kessler, Verfahren zur Extraktion von Gold und Silber aus Erzen. Nr. 665105. Auflösen mit einer Lösung von Ferro-

cyankalium, Cyankalium und Kaliumpermanganat. Fällung durch lösliches Bleisalz.

Kiss, Amalgamator. Nr. 681232. Bottich mit rotirenden Cylindern.

Mc. Knight, Extraktion von Gold aus Erzen. Nr. 685691.

Lavois, Amalgamationsapparat. Nr. 675660. Cylindrischer Amalgamator mit einem inneren Cylinder als Rührvorrichtung.

Lawrence, Goldgewinnungsapparat, Amalgamation auf Platten. Nr. 689733.

Lee, Amalgamator. Nr. 686231.

Maris, Amalgamator. Nr. 669422. Schlammgerinne mit auf dem Boden transversal angebrachten Vorsprüngen (Platten).

Mayhew, Amalgamator. Nr. 672739/40. Pfannenartiger Apparat mit eigenartiger Rührvorrichtung und Eintrag.

Merril, Fällung von Edelmetallen aus ihren Lösungen durch ein Material, bestehend aus einem Konglomerat von Zink und einem indifferenten Körper. Nr. 684578.

Meech, Ofen zur Reduktion von Zinkerzen. Nr. 674936. Retortenofen besonderer Konstruktion.

Oviatt und Dean, Erzentschweflungsapparat. Nr. 680171. Retortenofen.

Pape und Witter, Röstverfahren für sulfidische Erze. Nr. 677263. Trennung der einzelnen Theile komplexer Erze durch besondere Art der Röstung.

Patridge, Erzröst- und Entschweflungsofen. Nr. 680613.

Petterson, Gewinnung von Arsen, Antimon und Tellur aus Schwefelerzen. Nr. 679330. Destillationsprozess.

Philipps, Gewinnung von Edelmetallen aus ihren Erzen. Nr. 683325. Auslaugen mit schwacher Lösung von Alkalipolysulfiden unter Druck.

Pirk, Erzröst- und Schmelzofen. Nr. 688651.

Reynolds, direkte Gewinnung von Stahl aus Erzen. Nr. 686130.

Roger, Erzröstofen. Nr. 677701.

Schmidt, Schweissen von Aluminium und dessen Legirungen. Nr. 672744.

Scott, Amalgamator. Nr. 688439.

Seligsohn, Verarbeitung von Erzen. Nr. 671389. Amalgamation, bei welcher mit Ammoniak gesättigte Luft, Brom oder Chlor in die Pochtrübe eingeleitet werden zwecks höheren Edelmetallausbringens.

Seligsohn, Behandlung von Erzen. Nr. 674639. Details zu Pat. Nr. 671389.

Smart, Prozess zur Herstellung von Natriumamalgam. Nr. 689926. Zusammenschmelzen von Natrium *mit* Quecksilber unter Paraffin.

Smith, Amalgamator. Nr. 685184.

Summers, Kupferlegirung. Nr. 680819. Kupfer mit $^1/_{10}$ % Mg, welche Legirung sich gut giessen lässt.

Talbot, Verfahren zur Darstellung von Eisen und Stahl. Nr. 688557.

Taquet, Behandlung von Zinkerzen. Nr. 686915.

Thomson, Legirung von Kupfer und Mangan. Nr. 682891.

Thornley, Schmelzofen. Nr. 677820.

Tobin, Amalgamator. Nr. 669671.

Trapp, Erhitzungs- und Schmelzofen für Erze. Nr. 681354. Tiegelofen.

Wachwitz, Schweissen von Aluminium. Nr. 684479.

West, Amalgamator. Nr. 688802.

Wetherill, Apparat zur Entschweflung von Erzen. Nr. 678078. Röstofen mit besonders angeordneter Zuführung der Luft und Abführung der Gase.

Worsey, Behandlung komplexer Erze. Nr. 678210. Röst- und Laugereiverfahren.

B. Elektrolytische Oberflächenbehandlung.

Galvanotechnik und Verwandtes.

Die Berichterstattung über diese Gebiete muss an dieser Stelle auf das allernothwendigste beschränkt werden. Die sehr verstreute Fach- und Patentlitteratur ist so enorm angeschwollen, dass ein auch nur annähernd ausführliches Referat den verfügbaren Raum bei weitem überschreiten würde. Wir könnten die Hälfte dieses Buches mit Berichten über die wichtigeren neuen galvanotechnischen Verfahren anfüllen. Askenasy hat in der Zeitschr. f. Elektroch. 7, 1064; 8, 33, 82 und 97 zusammenfassende Referate über die hierhergehörigen Neuerungen publizirt, auf die wir im Folgenden stets verweisen müssen und die wir durch Einschiebungen ergänzen, indem wir die Publikationen des letzten Jahres wenigstens dem Namen nach aufführen. Die Elkington'schen, vor etwa 60 Jahren ertheilten Patente, welche Swan erwähnt (Zeitschr. f. Elektroch. 7, 945) sind: Nr. 7742 von 1838 (Sudverfahren für Verkupferung, Verzinkung und Vermessingung) und Nr. 8447 von 1840 (galvanisches Versilbern, Vergolden, Verkupfern); einige der darin enthaltenen Vorschriften sind noch heute giltig. — Die wissenschaftlichen Arbeiten von Küster (Zeitschr. f. Elektroch. 7, 688): Abscheidung von Eisen und Nickel aus den gemischten Lösungen ihrer Salze, Immerwahr (Zeitschr. f. Elektroch. 7, 477): Löslichkeit von Schwermetallniederschlägen[1] und Pfannhauser (Zeitschr. f. Elektroch. 7, 698) über Nickelammonsulfat enthalten auch manche für den Praktiker wichtige Thatsachen.

I. Oberflächenreinigung (7, 1064). Die dort erwähnten Angaben von Burgess sind noch einmal zu korrigiren: Die erste elektrolytische Reinigung in saurer Lösung stammt von Elkington in seinem eben erwähnten Patente von 1840; sie war vielleicht auch schon von Booker (Engl. Pat. Nr. 7495 von 1837) beabsichtigt, die erste in neutraler Salzlösung und zwar in Natriumsulfatlösung von Thomas Spencer (Engl. Pat. Nr. 8865 von 1841). Dieses Patent bildet also einen Vorläufer für das Verfahren der Verein. Elektricitäts A.-G. (D. R. P. Nr. 112341). Das Verdienst der technischen Ausbildung bleibt dieser Firma ungeschmälert.

Ueber die anodische Reinigung von Dampfkesselwasserröhren siehe Electrochemist 1901, S. 130. Die (S. 1065) als möglich erwähnte

1) Siehe auch dieses Jahrbuch S. 87 und 243.

Kesselsteinloslösung ist in etwas modifizirter Form Gottlob patentirt (D. R. P. Nr. 115800). Pataky, elektrolytische Entfettung (D. R. P. Nr. 121674 S. 1066).

II. Entzinnung (8, 33). Der S. 34 erwähnte Kochsalzzusatz ist nicht erforderlich. Die Entzinnung von Weissblechabfällen geht vielmehr auch in einem 80° heissen Bade aus 12prozentiger reiner Natronlauge ohne jeden Zusatz sehr gut von statten. Man hält die Spannung beim Einbringen frischer Weissblechschnitzel auf etwa 2 Volt und steigert sie gegen Ende der Operation auf etwa 3 Volt. Ferner sind besprochen: Matthews und Davis, Entzinnungsapparat (Engl. Pat. Nr. 21503 von 1900), Colemann und Cruishank, Entzinnungsapparat (Engl. Pat. Nr. 15402 von 1899), Meyer, Entzinnung in saurer Lösung (Am. Pat. Nr. 660116). Preto, desgl. (Engl. Pat. Nr. 17594 von 1900 und Franz. Pat. Nr. 303959). Hemmingway (Engl. Pat. Nr. 8133 von 1899), Entzinnung in Ferrisulfatlösung. Quintaine (D. R. P. Nr. 118358), in Zinnsulfatlösung. Bergsoe (Dän. Pat. Nr. 3968 von 1893, jetzt auch D. R. P. Nr. 126949 vom 17. Nov. 1899), Lösung in Stannichlorid, Elelektrolyse der Lösung mit unlöslichen Anoden unter Regeneration des Lösungsmittlers; Kendall (Am. Pat. Nr. 656982), Lösung in Alkalinitraten; Gould, Lösung in Kochsalz (Engl. Pat. Nr. 15019 von 1901). Neu sind: Richards (Eng. and Min. Journ. 1901, S. 200): Die Abfälle werden nacheinander in Salzsäure, Wasser, Kalkwasser, Wasser und Kupfersulfat gebracht (um durch einen schwachen Kupferüberzug das Rosten zu verhüten: dadurch werden sie aber für den Verkauf an die Eisenhütten weniger werthvoll) und das Zinn aus der salzsauren Lösung durch Einbringen verzinkter Eisenabfälle niedergeschlagen. Die Chlorzinklösung wird für Desinfektionszwecke verwandt. Gelstharpe (Engl. Pat. Nr. 2282 von 1901, genaue Beschreibung im Electrochemist 1901, S. 276): Entzinnung in $1\frac{1}{4}$ % Salzsäure mit wenig Schwefelsäure, V = 1 bis 2 Volt, D per Quadratfuss Kathode 15 Amp. — Dies alles sind längst bekannte Dinge. Der im Patent beschriebene Apparat mit Transportvorrichtung für die Weissblechabfälle, Bänder ohne Ende und Paternosterwerk, ist ganz unmöglich. Mit solchen Vorrichtungen kann man sperriges Material absolut nicht befördern.

Die Elektricitäts A.-G. vormals Schuckert in Nürnberg hat uns über ihr Entzinnungsverfahren freundlichst folgende Daten zur Verfügung gestellt:

Zur Ausführung des Verfahrens wird ein warmer alkalischer Elektrolyt benutzt, der mit geeigneten Zusätzen versehen ist. Zusatz von Kochsalz gab durchaus unbefriedigende Resultate. Das Bad

arbeitet mit einer mittleren Spannung von 0,7 Volt und vermag die Blechabfälle bis auf 0,1 % Zinn zu entzinnen. Der gewonnene Zinnschlamm bietet keine besondere Schwierigkeit zum Umschmelzen. Per Amp.-Stunde lässt sich im Mittel 1,1 g Zinn von 0,2 bis 0,3 % Eisen erhalten.

III. Galvanotechnik (Zeitschr. f. Eelektroch. 8. 82 ff.). Apparate zur Plattirung und Massenplattirung: Boissier (Engl. Pat. Nr. 4415 von 1899 und Am. Pat. Nr. 660884). Fisher und Round (Engl. Pat. Nr. 2684 von 1898), Potthoff (Am. Pat. Nr. 650051). Dazu kommt Delval und Pascalis (L'Electricien 1901, **22.** 101), Apparat zur Massenvernickelung kleiner und grosser Gegenstände. Er besteht aus einem horizontalen, zwischen Nickelanoden sich drehenden, perforirten, mit der oberen Hälfte aus dem Bade herausragenden Holzcylinder, welcher die zu vernickelnden Gegenstände enthält. Die Stromzuführung zu diesen ist durch eine Art Kommutator untertheilt. Mit ihm wird erreicht, dass die Stromübergangsflächen zwischen Stromzuführung und Kathodengut im Innern der Trommel nur so lange unter Strom bleiben, als sie sich (während der Rotation der Trommel) unten befinden und demgemäss vom Kathodengute überdeckt sind. Bei der Aufwärtsbewegung werden sie, während letzteres immer wieder nach unten rollt, ausgeschaltet und bedecken sich also nicht oder nur sehr langsam mit einer Metallschicht, ein Umstand, welcher diesem Apparat einen sehr wesentlichen Vorzug vor den gebräuchlichen Vernicklungstrommeln verleiht, bei welchen die Stromzuführungstheile selbst durch den galvanischen Niederschlag sehr rasch so verdickt und unförmig werden, dass man sie häufig auswechseln muss.

Die Firma Delval und Pascalis in Paris ist übrigens die älteste galvanotechnisehe Fabrik Frankreichs. Sie wurde 1845 von Roseleur, einem der Begründer dieser Industrie, ins Leben gerufen. Sie besitzt auch ein gutes Verfahren der galvanischen Verzinkung, welches in der Fabrik von la Gallia in Surèsnes und von Escaut und Meuse in Anzin ausgeführt wird.

Folgt: Synder's Wanderbad, das theilweise jetzt auch in Deutschland unter Nr. 128205 (vom 24. Juni 1900) patentirt ist; Cowper-Coles Neuerungen am Centrifugalprozess, (jetzt auch Am. Pat. Nr. 680408); die praktische Ausführung ist Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 33 genau beschrieben. Dazu kommt: Dessolle (Am. Pat. Nr. 686395), ein Apparat zur Verkupferung mit Zirkulationsvorrichtung für den Elektrolyten, welcher, durch eine Pumpe in Bewegung gesetzt, in den, die Elektroden enthaltenden Bottich durch dessen perforirten Doppelboden von unten her eintritt; Dumoulin (L'Ind. él.-chim.

5, 28), Verfahren zur Erzeugung von Kupferstäben: ein Asphaltstreifen umläuft in Schraubenwindungen die rotirende Kathode, so dass der Niederschlag sich zu einem spiralförmig aufgewundenen Kupferbande ausbildet. Neumann (Engl. Pat. Nr. 15207 von 1900): Apparat zur Erzeugung galvanischer Niederschläge in kompakter oder schwammförmiger Qualität: man denke sich einen vertikalen, rasch rotirenden, unten geschlossenen Metallcylinder, der als Kathode dient, während eine scheibenförmige Anode von oben her in ihn hineinragt. Der Rand der Anodenscheibe ist nur wenige Millimeter von der inneren Cylinderwandung entfernt, so dass selbst dann, wenn der Elektrolyt durch die Centrifugalkraft an der Cylinderwandung in die Höhe getrieben wird, sich also nichts mehr davon in der Mitte des Cylinders befindet, die Stromleitung nicht unterbrochen wird. Man kann mit dem Apparat ganz nach Belieben, je nach der Schnelligkeit der Rotation, alle Uebergänge vom kompakten Metall bis zum Metallschwamm erzielen; die Methode soll deshalb zum Niederschlagen von Bleischwamm mit massivem Kern für Akkumulatorenplatten Verwendung finden. Folgt: Rieder (D. R. P. Nr. 117097): Herstellung ebener Metallflächen. Hierher gehört ferner Aiton (Engl. Pat. Nr. 3994 von 1900). Er dichtet die Verbindungsstellen von Metallröhren aller Art durch einen galvanischen Metallniederschlag. Roller macht (in seinem Engl. Pat. Nr. 502 von 1901) darauf aufmerksam, dass man an Verbindungsstellen von Metallröhren als Dichtungsring und Verstärkungsmuffe nach Möglichkeit Blei oder verbleite Metalle wählen soll, falls das Metall, aus welchem die Muffe besteht, ein anderes als das Rohrmetall ist, um elektrolytische Zerstörung der Metalle an der Verbindungsstelle zu vermeiden, ein Vorschlag, der uns sehr anfechtbar erscheint. Cowper-Coles' Prozess zur Herstellung von Parabolspiegeln ist Zeitschr. f. Eelektroch. 7, 551 beschrieben. (Abbildungen dazu im Electrochemist 1901, S. 61.) Rieder's prächtige Elektrolytschleifwerkzeuge (Zeitschr. f. Elektroch. 7, 765) sind unter Nr. 128448 in Deutschland patentirt. Pfannhauser (Zeitschr. f. Elektroch. 7, 923, D. R. P. Nr. 120843) hat eine für den Gebrauch des Galvanotechnikers bestimmte voltametrische Waage gebaut. Auf Grund dieser Publikation ist zwischen ihm und Ferchland eine Kontroverse über Neuheitsansprüche der Patentschrift entstanden (Zeitschr. f. Elektroch. 7, 923 und 976).

Folgt (S. 97): Round, Elektroplattirung von Ketten (Engl. Pat. Nr. 4865 von 1899); Columbus, E. G., Niederschläge auf Eisenblechen (D. R. P. Nr. 112186, 113870 und 125597); Elektrogravüre, Apparat zur Ausführung der Rieder'schen elektrolytischen

Reliefätzungen. Ohne Neuerungen ist Roselieb, Delagama u. Co., galvanische Reproduktion von Hochreliefs etc. (Engl. Pat. Nr. 19321 von 1901). Gasson hat in Paris eine Fabrik für diese Zwecke errichtet. Folgt: Walloch, Harte Eisenniederschläge (D. R. P. Nr. 124530), und Endruweit, Metallpapiere. Einiges über die Entwicklung dieser Fabrikation in Electr. World 1901. **37**. 1074: Wood 1873, Egleston 1879: Gold wurde auf einem dünnen Kupferblech niedergeschlagen und letzteres sodann in Salpetersäure gelöst. Es hinterblieb eine Goldschicht von 0,00015 mm Dicke. Hinweis auf Wright's Vacuumniederschläge (Elektrovacuose Belegung); später Outerbridge, dann Endruweit. In L'Ind. électr. chim. **5**, 44 schreibt sich Becker die Erfindung der galvanischen Metallpapiere zu. Eine neue Stopfbüchsenpackung aus diesem Material empfehlen Landauer und Bloch im D. R. P Nr. 127829 vom 5. März 1901. — Folgt: Schröder, Metallblätter (D. R. P. Nr. 123658), Cowper-Coles desgl. (Engl. Pat. Nr. 16216 von 1899); Kugel und Steinweg, Anodenträger (D. R. P. Nr. 113871 von 1900). Rieder's Metallfärbung (D. R. P. Nr. 113453); Sinclair desgl. (jetzt auch in Deutschland unter Nr. 128067 vom 25. Dez. 1900 patentirt). Ueber den gleichen Gegenstand siehe L'Ind. électr. chim. **5**. 76; (Verfahren von Mathey); Mies, unter hohem Druck gewonnene Niederschläge (D. R. P. Nr. 125799); Buck (vgl. Jahrb. **7**. 401) ist jetzt auch das D. R. P. Nr. 126053 ertheilt. Bourdillon, leicht abhebbare Niederschläge (D. R. P. Nr. 122545); Elliot und Kishner (Am. Pat. Nr. 683263, El. World **38**. 556) haben ebenfalls ein hübsches Verfahren für den gleichen Zweck angegeben. Eine Bleiplatte wird auf ihrer ganzen Fläche mit feinen Riefen versehen. Verwendet man eine solche Platte als Kathode in einem Kupferbade, so kann man die (nur an den erhabenen Graten) niedergeschlagene Kupferplatte leicht von der Unterlage abziehen und letztere von neuem verwenden. Der Vorgang lässt sich auf die bei Bourdillon (S. 103) angegebene Weise erklären; die feinen Riefen oder Furchen übernehmen hier die Rolle der kapillaren Röhren. Die gleichen Verff. beseitigen Kurzschlüsse zwischen plattenförmigen Elektroden sehr hübsch nach dem Am. Pat. Nr. 684049 dadurch, dass unterhalb der Platten, also im Bade selbst, ein mit Vorsprüngen versehener Stab in einer zur Ebene der Platten senkrechten Lage angebracht wird. Er kann durch einen Hebel von aussen her um seine Längsachse etwas gedreht werden, wobei die Vorsprünge sich zwischen die Platten einschieben und dabei etwaige Kurzschlüsse beseitigen.

Steinweg, Abtrennung der Matrizen von galvanischen Niederschlägen (Engl. Pat. Nr. 13365 von 1901), identisch mit Gerhardi u. Co. (D. R. P. Nr. 123056). Das D. R. P. Nr. 126999 ist eine Vervollkommnung dieses Verfahrens. Darlay (Oesterr. Pat. Nr. 3355), Herstellung von Metallüberzügen mittels Kontakt, identisch mit Metallurgie (D. R. P. Nr. 127464 vom 15. Februar 1899 und Nr. 128318 vom 15. Juli 1899). Im D. R. P. Nr. 128319 sind Kupfer-, Zink-, Messing- und Broncebäder des Darlay'schen Typus II angegeben. Dessolle, Verkupferung von Gusseisen siehe Chem. Ztg. 1901, Rep. 27. Fischer hat in einem Pfannhauser'schen Bade für Glanzverkupferung von Zink- und Eisenblechen das von diesem verwandte Mononatriumsulfit durch Dinatriumsulfit mit Erfolg ersetzt (Elektroch. Zeitschr. 8. 192). Koloff und Bantje, Metallfärbungen (D. R. P. Nr. 120844.) — Ein uraltes Zinnbad mit Zusatz von Salmiak empfiehlt von neuem Quintaine (Franz. Pat. Nr. 297845); Meurant, Zusatz organischer Substanzen zu den Bädern (Engl. Pat. Nr. 21149 von 1900), desgl. Szirmay und Kollerich im Engl. Pat. Nr. 19659 von 1900 zu ihrem „Mannaliumbade"; Bassendahl, Zinkbäder (Französ. Pat. Nr. 292062); Pawek, Zinkbäder. — Die galvanische Verzinkung von Eisengegenständen hat vor der Feuerverzinkung grosse Vortheile voraus. Der Niederschlag fällt viel gleichmässiger aus und lässt sich übrigens in Schichten von so geringer Dicke — 0,007 mm — also mit einem so geringen Materialaufwand erzeugen, wie sie durch Eintauchen in geschmolzenes Zink nicht herzustellen sind. Nach einem Gutachten der physikalisch-technischen Reichsanstalt schützt eine solche die Eisentheile hinreichend vor Verrosten. Ueberdies kommt es bei der Feuerverzinkung vor, dass sich Spuren von Säure aus der Beize unter der Zinkschicht stellenweise erhalten und dann zur Zerstörung der Schutzschicht führen. Gusseiserne Gegenstände können in der Regel überhaupt nicht feuerverzinkt werden, da sie bei der plötzlichen Erhitzung immer der Gefahr des Bruches ausgesetzt sind. In Langschede hat die A. G. Langscheder Walzwerk und Verzinkerei eine grosse Fabrik zur galvanischen Verzinkung unter Anwendung von Aluminium in Betrieb genommen (Elektroch. Zeitschr. 8. 171). Eine sehr grosse Anlage zur Verzinkung von Siederohren nach Cowper-Coles hat die A. G. Vulkan in Stettin für ihre Siederohre für Dampfkessel eingerichtet. Der Elektrolyt besteht aus einer 6 % Schwefelsäure enthaltenden Lösung von 220 g Zinksulfat im Liter (Elektroch. Zeitschr. 1901, S. 175). Sterne u. Cowper-Coles (Engl. Pat. Nr. 17243 von 1900), Verwendung von Cadmium bei der Versilberung; Göttig, Versilberung durch Anreiben (D. R. P.

Nr. 118922); Jasset und Cinqualbre, Vernickelung (Engl. Pat. Nr. 23803 von 1900). Pfannhauser giebt an, dass er ein Nickelbad gefunden habe, welches gestattet in 8—9 Stunden kohärende Nickelschichten von 1 mm Stärke zu erzeugen, während bisher rund die 20fache Zeit benöthigt wurde. Die Zusammensetzung des Bades ist nicht angegeben (Metallarbeiter **25**. 310); Mies, Sudverfahren (D. R. P. Nr. 113452) für Aluminium (D. R. P. Nr. 113816). Ryan, Aluminiumplattirung ist in der Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 569 besprochen; vgl. Setlik, über galvanische Niederschläge auf Aluminium (Chem. Ztg. 1901, Repert. 163); Martin, Versilberung von Aluminium (Engl. Pat. Nr. 11602 von 1900, identisch mit Am. Pat. Nr. 673126). Ganz analog verfährt er bei der Herstellung verkupferter Eisen- oder Stahlbleche (Engl. Pat. Nr. 11603 von 1900). Zur Verkupferung von Aluminium giebt L'Elettricitá 1901. S. 107 folgende Vorschrift: Die Gegenstände werden in 10 prozentiger Natronlauge gereinigt, mit warmem Wasser gewaschen, in 5 prozentige Flusssäure getaucht, gewaschen und durch Eintauchen in 10 % alkoholische Kupferchloridlösung mit einer dünnen Kupferschicht überzogen. Sodann wird mit V = 1, 7—2 Volt in folgendem Bade weiter verkupfert: Cyankupfer 300 g, Cyankalium 450 g, Baryumphosphat 450 g, Wasser 500 g. Ebenda sind auch Bäder für Versilberung und Vernickelung angegeben. Société internationale des usines et fonderies d'aluminium, Verbinden von Aluminium mit Eisen (D. R. P. Nr. 118908); Betts (Lake) Aluminiumplattirung (D. R. P. Nr. 125674). — Druckwalzen kann man erzeugen, indem man Kupfercylinder mit Zink überzieht und das Muster auf letzterem mit einem Sandstrahlgebläse erzeugt. Vor Herstellung eines neuen Musters muss der Zinkbelag fortgeätzt werden, wobei der Kupferfond durch die Einwirkung der Säure leidet. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, verwendet Rosell (Amerik. lithogr. Comp., Electr. World **2**. 783. 1901) galvanisch verzinkte Aluminiumcylinder, von denen sich durch Salpetersäure das Zink, ohne dass der Fond leidet, leicht abätzen lässt. Als Zinkbad benutzt er gemischte Lösungen von Zink, Aluminium- und Ammoniumsulfat mit Zusatz von etwas Ammoniak, Pottasche oder Zinkoxyd und Thonerdehydrat. D = 0,25—0,5 Amp. pro Quadratfuss Zinkanoden.

Eine sehr hübsche Methode, um Metallverzierungen gut haltbar in Marmor, Porzellan und dergl. einzulegen, ist von Eppler (siehe Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 794, identisch mit Am. Pat. Nr. 678383) empfohlen worden. Langhans giebt in Am. Pat. Nr. 666321 eine Vorschrift zur Bereitung von Glanz-Präparaten der Edelmetalle, die,

auf keramisches Material eingebrannt, bekanntlich die Grundlage für galvanische Prozesse bilden. Er empfiehlt eine Lösung eines Edelmetallsulfides gemeinsam mit einem alifatischen Sulfid, z. B. einem Alkysulfid in einem flüchtigen Lösungsmittel, z. B. in Bromoform. Aehnlich Cook und Parr (Engl. Pat. Nr. 15363 von 1900). Hierher gehört auch Krack's Verfahren (D. R. P. Nr. 122664, Zeitschr. f. Elektroch. 8. 107). Dem immer noch ungelösten Problem der galvanischen Vergoldung und Versilberung von Fäden will James (Engl. Pat. Nr. 19863 von 1900) auf diese Weise beikommen, dass er die mit Silbernitrat getränkte Faser nach Passage durch eine alkalische Flüssigkeit als Kathode in die Bäder hängt. — Das ist schon sehr oft probirt worden, misslingt aber jedesmal, da der elektrische Widerstand der leitenden Schicht in solchen Fäden ein unbequem grosser ist, und da es ausserdem kein Mittel giebt, um die niedergeschlagene Metallschicht zu poliren, ohne sie zu verletzen. Vertrauenswürdiger erscheint Robertson (Electr. World. 37, 1024); er bringt die Fäden oder das Gewebe zuerst in eine etwas Gummi enthaltende Lösung von Chlorsilber in Cyankalium und dann in Silbernitrat. Nach einiger Zeit scheidet sich Silber auf der Oberfläche des Fadens ab, der jetzt galvanisch verkupfert und dann mit Edelmetallen belegt werden kann. Godwin, Metallverzierung (Am. Pat. Nr. 670277, siehe Zeitschr. f. Elektroch. 8. 107). Auf Strecker's vortreffliches und bereits in einer grösseren Anzahl von Lichtdruckanstalten eingeführtes Verfahren zur elektrolytischen Vorbereitung von Metallflächen für lithographische Zwecke (Engl. Pat. Nr. 6701 von 1901) werden wir nach Ertheilung der deutschen Patente zurückkommen. Schmidting (Engl. Pat. Nr. 1978 von 1901) bemängelt die gebräuchlichen Methoden, Galvanos nach photographischen Reliefplatten zu erzeugen. Bisher bringt man die Platten zuerst in Wasser, wobei die nicht belichteten Stellen anschwellen, und dann in ein Silberbad. Dabei sei eine gleichförmige Dicke der Druckplatten nicht zu erzielen. Er bringt die belichtete Platte deshalb zuerst in Silberlösung, dann in Schwefelwasserstoff, bis sie gänzlich von einer glänzenden Schwefelsilberschicht überzogen ist, trocknet sie, lässt sie erst dann in einem Wasserbade schwellen und nimmt jetzt ein Galvano ab. — Clouse, Verfahren der Elektrotypie (Am. Pat. Nr. 665954 und 665955). Bei dieser komplizirten Methode müssen wir leider der gebotenen Kürze halber auf die Originale verweisen. — Siehe ferner Stockmeyer, Jahresbericht (Chem. Ztg. 1900. S. 796.) Ueber die grossen und in der Litteratur zu wenig gewürdigten Verdienste von Dr. Emil Wohlwill in Hamburg um die

Entwicklung der Galvanotechnik siehe in v. Knorre's interessantem Vortrage: „Die Bedeutung der Elektrochemie für die Technik" (Zeitschr. des Vereines zur Beförderung des Gewerbefleisses 1901. S. 129).

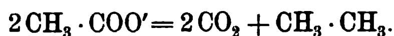
Organische Verbindungen.

1. Elektrolyse organischer Verbindungen.

Das Arbeitsgebiet der Elektrolyse organischer Stoffe ist sehr beschränkt; denn einmal gehört die Mehrzahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen zu den Nichtelektrolyten, ist also nur sekundär elektrochemischen Wirkungen zugänglich, und ferner reagiren bei den beiden hauptsächlichsten Klassen organischer Elektrolyte, den Salzen der organischen Basen und denen der organischen Säuren, die entladenen Kationen der Basen sowie die entladenen Anionen der Säuren meist lediglich mit dem Lösungswasser, so dass nur die Basen und Säuren sich regeneriren unter gleichzeitiger Lieferung von Wasserstoff bezw. Sauerstoff, oder auch unter sekundärer Bildung von Reduktions- und Oxydationsprodukten.

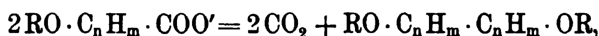
Hiervon machen im Wesentlichen nur die Säuren der Fettreihe eine Ausnahme; diese sind auch schon vielfältig und eingehend untersucht, wenigstens soweit es sich um die leicht zugänglichen ein- und zweibasischen, unsubstituirten Säuren handelt. Die Elektrolyse der substituirten Säuren führt gewöhnlich zu verwickelten Reaktionen unter weitgehendem Zerfall der Molekel, und es bedarf systematischer Versuchsreihen, um die einfacheren, wissenschaftlich interessanteren Fälle herauszufinden.

In dieser Richtung liegt ein werthvoller Beitrag vor von J. Hamonet über die Elektrolyse von Alkalisalzen fetter Oxysäuren (Compt. rend. de l'Acad. des scienc. **132**. 259—261 [1901]). Er bestätigt die schon mehrfach gemachte Beobachtung, dass nur in ganz beschränktem Umfange, analog der bei der Essigsäure gültigen Hauptreaktion:



$$2\,CH_3\cdot COO' = 2\,CO_2 + CH_3\cdot CH_3.$$

Glykole oder deren Aether entstehen:



$$2\,RO\cdot C_nH_m\cdot COO' = 2\,CO_2 + RO\cdot C_nH_m\cdot C_nH_m\cdot OR,$$

Nur β-Oxysäuren zersetzen sich in leidlichem Betrage nach der

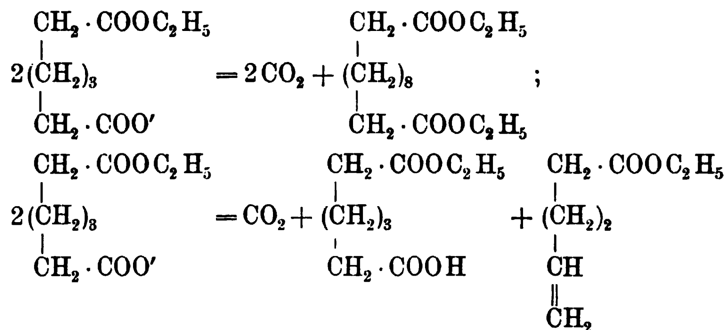
obigen Gleichung. Genauer verfolgt wurde die Elektrolyse des β-Oxypropionsäureamyläthers (β-Amyloxypropionsäure) $C_5H_{11}O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. β-Oxypropionsäureamylester $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_5H_{11}$ wird in amylalkoholischer Lösung mit Natriumamylat versetzt, der entstandene β-Oxypropionsäureamylätheramylester $C_5H_{11}O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_5H_{11}$ verseift und die wässrige Lösung des Amylätheroxypropionsauren Kaliums elektrolysirt. Man erhält bis zu 50% der theoretischen Ausbeute an 1,4-Butandioldiamyläther:



$$2C_5H_{11}O \cdot CH_2 \cdot COO' = 2CO_2 + C_5H_{11}O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_5H_{11}.$$

Der Aether ist eine ölige, schwach riechende, farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, siedet bei 260° bis 261° und besitzt ein spez. Gewicht von 0,849 bei 18°.

Das schöne, von Crum Brown und J. Walker (Ann. **261**. 121 [1891]) veröffentlichte elektrosynthetische Verfahren haben unabhängig von einander G. Komppa (Ber. **34**. 900 [1901]), sowie J. Walker und J. S. Lumsden (Journ. Chem. Soc. Lond. **79**. 1197 [1901]) zur Darstellung der n-Dekandicarbonsäure (Dekamethylendicarbonsäure) benutzt. Pimelinsäure $COOH(CH_2)_5COOH$ wird in ihren Diäthylester und dieser dann durch die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge in das Esterkaliumsalz verwandelt. Bei der Elektrolyse der konzentrirten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des sauren Aethylesters der Pimelinsäure entsteht ganz analog den übrigen Fällen der Synthese von Crum Brown und J. Walker an der Anode als Hauptprodukt n-Dekandicarbonsäurediäthylester, als Nebenprodukt n-Pentencarbonsäureäthylester;



$$2\begin{pmatrix} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CH_2 \cdot COO' \end{pmatrix} = 2CO_2 + \begin{matrix} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_8 \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix};$$

$$2\begin{pmatrix} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CH_2 \cdot COO' \end{pmatrix} = CO_2 + \begin{matrix} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}.$$

Durch Verseifung des rohen Diäthylesters der n-Dekandicarbonsäure mit alkoholischem Kali und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Dekamethylendicarbonsäure $COOH(CH_2)_{10}COOH$ erhalten. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, flachen Nadeln, die zu silberglänzenden Schuppen auf dem Filter eintrocknen,

bei 126° bis 127° schmelzen und identisch sind mit der früher von Noerdlinger (Ber. **23**. 2358 [1890]) als Dekamethylendicarbonsäure beschriebenen Substanz.

2. Elektrolytische Reduktions- und Oxydationsverfahren.

Die theoretischen und praktischen Kenntnisse auf dem Gebiete der elektrochemischen Reduktion organischer Stoffe haben nunmehr ausreichenden Umfang und Tiefe erreicht, um allgemeine Bedeutung für die wissenschaftliche wie für die technische Chemie zu besitzen.

Durch die Untersuchungen der letzten Jahre sind die Gesetzmässigkeiten, welche die elektrochemische Reduktion aromatischer Mononitrokörper in alkalischen Elektrolyten beherrschen, ausreichend bekannt geworden. Es handelt sich bei weiteren Arbeiten in dieser Richtung jetzt um die Auffindung und Erklärung einzelner abweichender Fälle, um die Erkennung der Ursachen einzelner Schwierigkeiten und Störungen, um Feststellung kleinerer Unterschiede, welche von Art und Stellung anderer neben der Nitrogruppe noch vorhandener Substituenten herrühren, um die praktische Ausarbeitung der Verfahren und ihre Uebertragung aus dem kleinen Maassstabe des Laboratoriums in den grossen der Technik, lauter Aufgaben, deren Lösung naturgemäss langsam und wenig bemerklich fortschreitet, so dass auf diesem Gebiete eine ganz auffällige Ruhe gegenüber der bisherigen Lebhaftigkeit eingetreten ist.

C. Häussermann und O. Schmidt haben (Ber. **34**. 3769/70 [1901]) den Nachweis geführt, dass bei Anwendung der von Elbs angegebenen Versuchsanordnung in Uebereinstimmung mit den von ihm aufgestellten Regeln die Reduktion von Nitroderivaten des Phenyläthers in der Richtung der Azoreihe verläuft. Es lassen sich nur die Azoxyverbindungen vortheilhaft gewinnen; infolge ihrer Schwerlöslichkeit fallen sie schon während der Operation grösstentheils aus, worauf bei fortgesetzter Stromzufuhr lebhafte Wasserstoffentwicklung einsetzt und die Reduktion kaum mehr weiterschreitet. Folgende Verbindungen wurden elektrochemisch reduzirt:

o-Nitrophenyläther $C_6H_5\underset{(2)}{O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$ zu o-Azoxyphenyläther $C_6H_5\underset{(2)}{O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N}\overset{O}{\frown}\!\!-\!\!NC_6H_4 \cdot \underset{(2)}{O}C_6H_5$; aus Alkohol unkrystallisirt gelbrothe Blättchen vom Schmelzpunkt 95°, leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol, weniger leicht in Eisessig.

p-Nitrophenyläther $C_6H_5\underset{(4)}{O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$ zu p-Azoxyphenyl-

äther $\underset{(4)}{C_6H_5O} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4N} \overset{O}{-} \underset{(4)}{NC_6H_4} \cdot OC_6H_5$; aus Alkohol umkrystallisirt orangegelbe Blättchen, bei 115° schmelzend; leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in Eisessig, schwer in Aceton und Petroläther.

p-Nitrophenyl-p-Tolyläther $\underset{(1)}{CH_3} \cdot \underset{(4)}{C_6H_4O} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4NO_2}$ zu p-Azoxyphenyl-p-Tolyläther $\underset{(1)}{CH_3} \cdot \underset{(4)}{C_6H_4O} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4N} \overset{O}{-} \underset{(4)}{NC_6H_4} \cdot \underset{(1)}{OC_6H_4} \cdot CH_3$. Gelbe Blättchen, bei 142° schmelzend, leicht löslich in Benzol, weniger leicht in Aceton, schwer in Petroläther.

Hydrochinon-p-Nitrodiphenyläther $\underset{(1)}{C_6H_5O} \cdot \underset{(4)}{C_6H_4O} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4NO_2}$ zu Hydrochinon-p-Azoxydiphenyläther $\underset{(1)}{C_6H_5O} \cdot \underset{(4)}{C_6H_4O} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4N} \overset{O}{-} NC_6H_4$ $\underset{(4)}{OC_6H_4} \cdot \underset{(1)}{OC_6H_5}$. Aus Benzol umkrystallisirt hellgelbe, bei 183° schmelzende Blättchen, ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, ziemlich schwer in Aceton, sehr schwer in Alkohol.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld beschreiben im D. R. P. Nr. 121899 von 1899 ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. Die Arbeitsweise kennzeichnet sich dadurch, dass der zu reduzirende Nitrokörper in der alkalischen Kathodenflüssigkeit nicht gelöst, sondern durch ein kräftiges Rührwerk suspendirt gehalten wird, und dass in der Kathodenlauge Metalloxyde von Zn, Sn, Pb u. dgl. aufgelöst werden.

Beispiel: Als Kathodenlauge verwendet man 20 ccm einer Bleinitratlösung (1 : 2), versetzt mit so viel Aetznatron, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, füllt das Ganze mit Wasser auf 200 ccm auf und giebt 50 ccm Nitrobenzol zu. Das Ganze befindet sich in einer Thonzelle. Die Kathode bildet ein Blei- oder Nickelrohr mit einer wirksamen Fläche von 75 qcm, auf welche man einen Strom von 9 Amp. einwirken lässt. Um eine Verflüchtigung des Nitrobenzols zu verhindern, ist der sonst verschlossene Kathodenraum mit einer Kühlvorrichtung versehen. Durch ein kräftiges Rührwerk wird die Kathodenlauge in Bewegung gehalten. Als Anodenlösung dient eine gesättigte Kochsalz-, Soda- oder Natriumsulfatlösung unter Anwendung von Platin-, Kohlen- oder Bleielektroden. Nach 6—7 Stunden ist das Nitrobenzol in Azobenzol übergeführt. Nach Unterbrechung der Elektrolyse scheidet

sich beim Abkühlen der Kathodenlauge das gesammte Azobenzol in fester Form ab und wird auf bekannte Weise gereinigt. Will man Hydrazobenzol darstellen, so lässt man den Strom entsprechend länger einwirken.

Zu dem eben besprochenen D. R. P. Nr. 121899 bringt das Zusatzpatent D. R. P. Nr. 121900 derselben Firma eine Abänderung, darin bestehend, dass man die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper in wässrig alkalischer Aufschlämmung statt bei Gegenwart von alkalilöslichen Oxyden der Schwermetalle unter Anwendung solcher Metallkathoden vornimmt, deren Oxyde in Alkalien löslich sind.

W. Löb bringt (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 597—603 [1901]) eine Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen über die elektrolytische Darstellung des Benzidins (Ber. 33. 2329 [1900]; Zeitschr. f. Elektroch. 7. 320—328, 333—338 [1900]; D. R. P. Nr. 116467 [1900]; dieses Jahrb. 7. 474—482 [1900]). Während der erste, schon im vorigen Jahrbuch ausführlich besprochene Theil der Veröffentlichung überwiegend sich mit der praktischen Darstellung von Azoxybenzol und Benzidin befasst, behandelt der zweite Theil einige Versuchsreihen, die gelegentlich der Ausarbeitung von Darstellungsverfahren ausgeführt wurden und fast ausschliesslich theoretisches Interesse besitzen.

Setzt man Azoxybenzol in wässriger Salz- oder Schwefelsäure wechselnder Konzentration an unangreifbaren Kathoden, wie Platin, Nickel oder Quecksilber, der reduzirenden Wirkung des Stromes aus, so gelingt es auch bei intensiver Rührthätigkeit nicht, einen nennenswerthen Betrag der Stromenergie für den Reduktionsprozess auszunutzen. Auch die Temperatur des Elektrolyten, welche vom Schmelzpunkt des Azoxybenzols, bezw. des Azobenzols bis 95° gesteigert wurde, vermag das Resultat nicht wesentlich zu verbessern. Der Wasserstoff entweicht grösstentheils unbenutzt, und auch bei lang durchgeführten Elektrolysen ist neben wenig Benzidinsalz die Hauptmenge des Azoxybenzols unverändert geblieben.

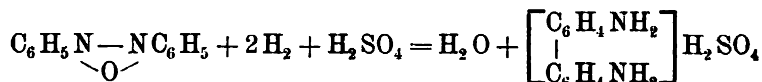
Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, dass an unangreifbaren Elektroden das Potential der Wasserstoffentwicklung sehr nahe dem Depolarisationspotential des Azoxybenzols und des Azobenzols liegt.

Rein chemisch wird Nitrobenzol durch Zinn oder Eisen und Salzsäure ohne Wasserstoffentwicklung glatt zu Anilin reduzirt. Daraus kann man folgern, dass das Potential der Wasserstoffentwicklung an diesen Metallen erheblich unter dem Potential liegt, bei welchem der Wasserstoff vom Nitrobenzol an durch alle Zwischen-

stufen bis zum Anilin verbraucht wird. Dies gilt auch für die elektrochemische Reduktion in saurer Lösung an Kathoden aus Zinn oder Eisen, die das D. R. P. Nr. 117007 von C. F. Boehringer u. Söhne beweist.

Nach Schmidt und Schultz (Ann. **207**. 325 [1881]) liefert Azoxybenzol bei der Reduktion mit Zinnchlorür als Hauptprodukt Anilin, als Nebenprodukt Benzidin, während Azobenzol sich umgekehrt verhält. Es stand hiernach zu erwarten, dass Azobenzol und vielleicht auch Azoxybenzol bei der elektrochemischen Reduktion an einer Zinnkathode oder an einer unangreifbaren Kathode unter Zusatz von Zinnchlorür zum Elektrolyten eine günstige Ausbeute an Benzidin liefern würde. Die Wahl des Kathodenmaterials erwies sich für den Reduktionsverlauf als durchaus nicht gleichgültig. Die Anwendung starker Säuren erlaubte nur Kathoden aus Platin, Nickel, Kupfer, Blei, Quecksilber und Kohle. Am günstigsten wirkte Platin und Nickel; Kupfer löste sich zu stark in Salzsäure, Kohle wurde unter Verunreinigung des Elektrolyten erheblich angegriffen, Quecksilber und Blei erwiesen sich fast unwirksam.

In der folgenden Tabelle ist der theoretischen Ausbeute des Benzidins, ebenso wie dem theoretischen Werth der erforderlichen Amp.-Stunden der einheitlichen Berechnung wegen die Gleichung:



$$C_6H_5N\underset{\diagdown O \diagup}{-}NC_6H_5 + 2H_2 + H_2SO_4 = H_2O + \left[\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}\right] H_2SO_4$$

zu Grunde gelegt, obgleich die nothwendig auftretende Diphenylin- und Anilinbildung ein Erreichen der durch die Gleichung gegebenen Werthe praktisch unmöglich macht.

Aus den in Tabelle I niedergelegten Versuchen geht hervor, dass, wie vorauszusehen, die Konzentration der Salzsäure eine wesentliche Rolle spielt. Die besten Ausbeuten an Benzidin treten auf bei Temperaturen oberhalb 60°.

Die Stromdichte ist innerhalb der Grenzen von 0,8 bis 5 Amp. pro 100 qcm ohne Bedeutung. Die theoretische Amp.-Stundenzahl wurde stets überschritten, um der Anilinbildung, welche mehr Strom als das Benzidin verlangt, Rechnung zu tragen.

Den Verlauf der Stromausbeuten veranschaulichen die Kurven der Fig. 198, die sich auf Versuch 1, 5 und 11 der Tabelle I beziehen.

Aus Tabelle IV ist besonders hervorzuheben die schlechte kathodische Wirksamkeit des Quecksilbers und des nach Tafels Vorschrift behandelten Bleis. Wahrscheinlich ist die Bildung von Zinn-

Tabelle I.

Einfluss der Salzsäurekonzentration.

Nr.	Elektrolyt	Gehalt der Salzsäure	Temp.	Elektrode	Stromgrössen Intensität	Stromgrössen Spannung	Amp.-Stunden Verbrauch	Amp.-Stunden Theorie	Benzidinausbeute
1	3 g Azoxybenzol 1 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	12,9 %	80°	Nickeldrahtnetzrührkathode 20 qcm Oberfläch.	1,21	2,95	3,6	1,8	47 %
2	2,4 g Azoxybenzol 0,5 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	14,3 %	60°	„	0,5	3,6	1,75	1,44	43 %
3	3 g Azoxybenzol 0,5 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	17,2 %	60°	„	0,5	3,4	1,6	1,8	60 %
4	5 g Azoxybenzol 0,5 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	17,2 %	80°	„	1	7	5,5	3,0	60 %
5	3 g Azoxybenzol 0,5 g $SnCl_2$ 90 ccm HCl	18,1 %	80°	„	1	2,6	3	1,8	23 %
6	3 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 100 ccm HCl	19,3 %	90°	„	1	4,5	2	1,8	23 %
7	2,2 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	20,0 %	60°	„	1	4,9	3	1,32	32 %
8	5 g Azoxybenzol 1 g $SnCl_2$, 95 ccm HCl	20,0 %	80°	Nickeldrahtnetzrührkathode 52,52 qcm Oberfl.	0,5	2,9	3,12	3,0	21 %
9	2 g Azoxybenzol 1 g $SnCl_2$, 70 ccm HCl	25,75 %	60°	Nickeldrahtnetzrührkathode 16,62 qcm Oberfl.	0,95	3,1	2,14	1,2	68 %
10	3 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 125 ccm HCl	25,75 %	90°	Nickeldrahtnetzrührkathode 23 qcm Oberfläch.	0,95	5	1,9	1,8	64 %
11	2 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 70 ccm HCl	25,75 %	80°	„	1,05	3	2,1	1,2	70 %
12	5 g Azoxybenzol 1 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	30,0 %	60°	„	1	4,2	3,5	3,0	35,2 %
13	2,5 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 100 ccm HCl	30,1 %	90°	Nickeldrahtnetzrührkathode 24 qcm Oberfläch.	1	4,8	3	1,5	56,3 %
14	3 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 100 ccm HCl	31,3 %	90°	„	0,5	2	1,9	1,8	47 %
15	3 g Azoxybenzol 1 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	39,1 %	60°	Platinblechrührkathode 20 qcm Oberfläch.	1	4,5	2	1,8	Azoxybenzol grösstentheils unverändert.

amalgam die Veranlassung zu der so auffällig herabgesetzten Wirkung des Zinns.

Der aus rein chemischer Reduktion bekannte Unterschied im Verhalten von Azoxybenzol und Azobenzol tritt auch bei der elek-

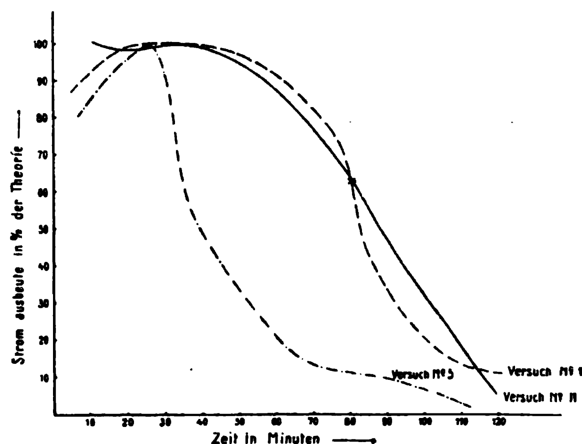


Fig. 198.

trochemischen Reduktion bei Zusatz von Zinnchlorür zu Tage: Azobenzol liefert unter sonst gleichen Umständen weit bessere Ausbeuten an Benzidin als Azoxybenzol.

Das Löb'sche Verfahren zur elektrochemischen Benzidindarstellung ist Gegenstand des bereits im vorigen Jahrbuch (7. 481) besprochenen D. R. P. Nr. 116467; ein Zusatzpatent, D. R. P.

Tabelle II.

Einfluss der Zinnchlorürkonzentration.

Nr.	Elektrolyt	Zusatz	Elektrode	Temp.	Stromgrössen Intensität	Stromgrössen Spannung	Amp.-Stunden Verbrauch	Amp.-Stunden Theorie	Benzidinausbeute
1	3 g Azoxybenzol 60 ccm HCl 20%	0,1 g $SnCl_2$	Nickeldrahtnetzrührkathode 24 qcm Oberfläche	60°	0,5	4,2	1,9	1,8	23%
2	3 g Azoxybenzol 100 ccm 25,75%	0,5 g $SnCl_2$	"	60°	0,5	4,0	1,9	1,8	43%
3	"	1 g $SnCl_2$	"	90°	1	3	2	1,8	68%
4	"	1,5 g $SnCl_2$	"	90°	1	3	2	1,8	69%
5	"	2,0 g $SnCl_2$	"	80°	0.9	5	2	1,8	47%
6	"	3,0 g $SnCl_2$	"	70°	0.9	5	2	1,8	30%

Tabelle III.

Einfluss der Schwefelsäure.

Nr.	Elektrolyt	Zusatz	Temp.	Elektrode	Stromgrössen Intensität	Stromgrössen Spannung	Amp.-Stunden Verbrauch	Amp.-Stunden Theorie	Ergebniss
1	5 g Azoxybenzol 80 ccm H_2O + 20 g H_2SO_4	1 g $SnCl_2$	30°	Nickeldrahtnetzrührkathode 16 qcm Oberfläche	1	3,1	3.5	3	Spuren Benzidin. Azoxybenzol fast ganz unverändert
2	„	„	80°	„	1	3,1	3,5	3	„
3	3 g Azoxybenzol 80 ccm H_2O + 15 g H_2SO_4	1 g $ZnSO_4$	75°	Nickeldrahtnetzrührkathode 20 qcm Oberfläche	1	2,98	1,9	1,8	Azoxybenzol unverändert
4	3 g Azoxybenzol 60 ccm HCl (25,75 %) + 3 g H_2SO_4	1 g $SnCl_2$	80°	Nickeldrahtnetzrührkathode 24 qcm Oberfläche	1	5,4	3	1,8	48 % Benzidin
5	3 g Azoxybenzol 60 ccm HCl (25,75 %) + 5 g H_2SO_4	„	80°	„	1	3,4	3	1,8	23 % Benzidin
6	3 g Azoxybenzol 60 ccm HCl (25,75 %) + 10 g H_2SO_4	„	80°	„	1	3,4	4	1,8	23 % Benzidin
7	3 g Azoxybenzol 70 ccm HCl (15 %) + 5 g H_2SO_4	„	80°	„	0,6	5	2,4	1,8	16 % Benzidin

Nr. 122046 von 1900 schlägt vor, nach Erreichung der Azoxystufe den Elektrolyten statt mit Schwefelsäure mit Salzsäure anzusäuern und mit einer Zinnkathode die weitere Reduktion durchzuführen oder bei Anwendung einer beliebigen unangreifbaren Kathode Zinnchlorür zuzusetzen.

Den wesentlichen Inhalt des D. R. P. Nr. 116336, Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe, hat W. Löb schon veröffentlicht in der Zeitschr. f. Elektroch. 6. 441—442 (1900) und im Jahrb. 7. 499 (1900) ist darüber Bericht erstattet; in Anilinlösung werden mit den nachstehend aufgezählten Nitrokörpern folgende Farbstoffe erhalten:

p-Nitrophenol ⟶ braun,
o-Nitrophenol ⟶ {1. blau, 2. broncefarben,
m-Nitranilin ⟶ {1. broncefarben, 2. graublau,
α-Nitronaphthalin ⟶ violett,
α_1-α_2-Nitronaphtol ⟶ dunkelviolett,
Nitroalizarin ⟶ schokoladenbraun,
4-Nitronilin-3-sulfonsäure ⟶ rothviolett.

Tabelle IV.

Einfluss des Kathodenmaterials und des zugesetzten Metallsalzes.

Nr.	Elektrolyt	Zusatz	Kathode	Temp.	Stromgrössen Intensität	Stromgrössen Spannung	Amp.-Stunden Verbrauch	Amp.-Stunden Theorie	Ergebniss
1	3 g Azoxybenzol 70 ccm HCl 25,75 %	1 g $SnCl_2$	Quecksilber 17,8 qcm Oberfl.	60°	0,95	3,05	1,9	1,8	11,7 % Benzidin. Viel Azoxybenz. unverändert
2	„	2 g CuCl	Nickeldrahtnetzrührkathode 21 qcm Oberfläche	60°	0,52	4	2,9	1,8	12 % Benzidin Viel Azoxybenz. unverändert
3	„	—	Kupferdrahtnetzrührkathode 25 qcm Oberfläche	80°	0,5	3,9	2	1,8	7 % Benzidin. Viel Azoxybenz. unverändert
4	„	1,5 g $SnCl_2$	Kohlenstab	90°	1	5	2	1,8	Spuren Benzidin. Kohle stark angegriffen. Viel Azoxybenzol unverändert
5	„	„	„	80°	2,2	6,4	3	1,8	
6	5 g Azoxybenzol 100 ccm H_2O + 15 g H_2SO_4	—	Präparirte Bleikathode 60 qcm Oberfläche	60°	1	5	5	3	Spurenweise Reduktion
7	„	1 g $ZnSO_4$	„	60°	1	5	5	3	Spurenweise Reduktion.

Wie oben erwähnt, hatten zahlreiche Untersuchungen über die elektrochemische Reduktion aromatischer Mononitrokörper in alkalischer Lösung den Verlauf dieses Vorganges völlig aufgeklärt und zu einem vorzüglichen, in weitem Umfange verwendbaren Darstellungsverfahren für Azokörper geführt. Ganz anders lag bisher die Sache für die elektrochemische Reduktion von Nitrokörpern in saurer Lösung zu Aminen. In dieser Richtung waren nur vereinzelte Beispiele bekannt und es fehlte sonderbarer Weise an einem allgemein brauchbaren Verfahren zur elektrochemischen Ueberführung von Nitrokörpern in die entsprechenden primären Amine. Das Berichtsjahr hat diese Lücke ausgefüllt. Fast gleichzeitig sind zwei Verfahren bekannt geworden, welche das Ziel in befriedigender Weise erreichen.

Durch alte Versuche von Häussermann (Chem. Ztg. 17. 129. 209 [1893]) und von Elbs (Chem. Ztg. 17. 209 [1893]; Zeitschr. f. Elektroch. 2. 472 [1896]) ist der Einfluss des Kathodenmaterials nachgewiesen und gezeigt worden, dass unter sonst gleichen Umständen

an einer Kathode aus Zink oder Blei bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern in saurer Lösung weit mehr Amin entsteht als an einer solchen aus Platin oder Kohle, wie denn bisher das einzige Beispiel einer reichlichen Bildung von Anilin aus Nitrobenzol auf elektrochemischem Wege der von Elbs im Jahre 1893 veröffentlichte Versuch war. Durch Verfolgung dieser Anhaltspunkte ist es der Firma C. F. Boehringer u. Söhne gelungen (D. R. P. Nr. 116942 [1899]), ein Verfahren zu finden, um aromatische und fette Nitrokörper leicht und mit vorzüglicher Ausbeute in Amine überzuführen. Die Nitrokörper werden, in sauren Elektrolyten gelöst oder suspendirt, an einer Zinnkathode oder, bei Anwendung einer indifferenten Kathode, unter Zusatz eines Zinnsalzes elektrochemisch reduzirt, wobei das Zinn als Träger des Reduktionsprozesses funktionirt. So lange noch unveränderte Nitroverbindung vorhanden ist, geht dabei das Zinn unter gleichzeitiger Reduktion des Nitrokörpers an der Kathode in Lösung, wird jedoch an dieser sofort wieder in Form von Flittern oder Schlamm elektrolytisch abgeschieden. Bei Verwendung einer Nickelkathode unter Zusatz von Zinnchlorür erfolgt zuerst die Abscheidung von metallischem Zinn auf der Kathode, das sich dann wie eben beschrieben verhält. Es erfolgt somit gleichzeitig der Uebertritt positiv geladener Zinnionen von der Kathode in den Elektrolyten und Abscheidung von entladenen Zinnionen auf der Kathode. Man kann also mit einer geringen Zinnmenge beliebige Mengen eines Nitrokörpers reduziren.

Diese Auffassungsweise stimmt vollkommen mit der von Elbs seit Jahren bezüglich der Wirkungsweise des Zinks vertretenen, aber vielseitig angefochtenen Ansicht überein; das Zinn ist aber dem Zink weit vorzuziehen, weil es viel kräftiger wirkt und viel leichter sich wieder abscheidet.

Das neue Reduktionsverfahren gestattet die Anwendung sehr hoher Stromdichten bis zu 1800 Amp. auf 1 qm, so dass die Reduktion sehr rasch verläuft; es ist dann aber Kühlung des Kathodenraumes erforderlich. Wasserstoffentwicklung tritt erst nach beendeter Reduktion ein; zu dieser Zeit befindet sich kein Zinn mehr in der Kathodenflüssigkeit gelöst. Die salzsauren Salze der Amine werden durch Eindampfen der Kathodenflüssigkeit rein erhalten.

Beispiele.

a) Zinnkathode.

Anodenflüssigkeit: 30-prozentige Schwefelsäure.
Kathodenflüssigkeit: Nitrobenzol, 25 Raumtheile,
rauchende Salzsäure, 50 Raumtheile,
Alkohol, 150 Raumtheile.

Bei Anwendung eines Rührwerkes genügt eine Mischung aus:
Nitrobenzol, 25 Raumtheile,
rauchende Salzsäure, 50 Raumtheile,
Wasser, 50 Raumtheile.

Stromdichte: 1800 Amp. auf 1 qm; Badspannung 6,5 V.; Ausbeute fast theoretisch.

b) Indifferente Kathode, Nickeldrahtnetz.

Kathodenflüssigkeit: rauchende Salzsäure, 75 Raumtheile,
Wasser, 50 Raumtheile,
Nitrobenzol, 12 Gewichtstheile,
Zinnchlorür, 2 "

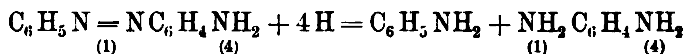
Stromdichte: 1000 Amp. auf 1 qm; Badspannung: 8,5 V.

Durch entsprechende Behandlung gewinnt man aus:

p-Nitrotoluol	p-Toluidin,
m-Dinitrobenzol . . .	m-Phenylendiamin,
α-Nitronaphthalin . . .	α-Naphthylamin,
Phenylnitromethan . .	Benzylamin.

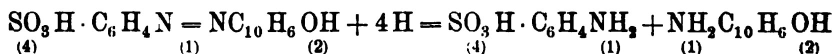
Der Inhalt des eben erläuterten Patentes (D. R. P. Nr. 116942) wird erweitert durch das D. R. P. Nr. 117007 (1900), gleichfalls von C. F. Boehringer und Söhne. Es findet sich darin die Beobachtung niedergelegt, dass Kupfer, Blei, Eisen, Chrom und Quecksilber gerade so wie Zinn verwendet werden können. Sie werden in Form ihrer Salze oder als fein vertheilte Metalle der Kathodenflüssigkeit zugesetzt. Je nach der grösseren oder geringeren Lösungstension des betreffenden Elementes wird dabei das Metall, nachdem es bei seinem Uebergang in den Ionenzustand den Reduktionsprozess bewirkt hat, direkt aus diesem zu Metall reduzirt, wie beispielsweise Cu, oder es wird nur ein niedrigerwerthiges Metallion zurückgebildet, z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$ aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Ein ferneres Zusatzpatent derselben Firma (D. R. P. Nr. 121835 [1900]) dehnt das Verfahren des D. R. P. Nr. 116942 auf die Reduktion von Azokörpern zu Aminen aus. Als Beispiel findet sich die Darstellung des p-Phenylendiamins aus p-Aminoazobenzol:



$$C_6H_5N = \underset{(1)}{N}C_6H_4\underset{(4)}{NH_2} + 4H = C_6H_5NH_2 + \underset{(1)}{NH_2}C_6H_4\underset{(4)}{NH_2}$$

und des 1·2-Aminonaphtols aus Orange II:



$$\underset{(4)}{SO_3H} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = NC_{10}H_6\underset{(2)}{OH} + 4H = \underset{(4)}{SO_3H} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH_2} + \underset{(1)}{NH_2}C_{10}H_6\underset{(2)}{OH}$$

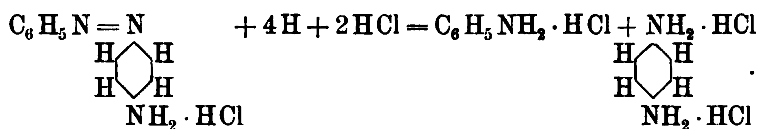
beschrieben. Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Reduktion von Azokörpern zu den entsprechenden Aminen, gemäss dem durch Patent Nr. 116942 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man

die Azokörper in saurer Lösung unter gleichzeitiger Einleitung des elektrischen Stromes entweder mittels einer Zinnkathode oder einer indifferenten Kathode unter Zusatz entweder eines Zinnsalzes oder pulverförmigen, metallischen Zinns reduzirt.

Hieran schliesst sich unmittelbar das D. R. P. Nr. 123813 (1900), gleichfalls von C. F. Boehringer und Söhne: Reduktion von Nitro- und Azokörpern unter Verwendung von Zinn. Eine Verwendung von metallischem Zinn zur Reduktion von Nitro- und Azokörpern in Amine ist technisch nur dann möglich, wenn das Zinn leicht und vollständig wiedergewonnen wird. Dies lässt sich dadurch erzielen, dass man für die Reduktion in salzsaurer Lösung so viel Zinn verwendet, dass ausschliesslich Zinnchlorür entsteht und noch etwas Zinn überschüssig bleibt. Aus solchen Zinnchlorürlösungen lässt sich das Zinn elektrolytisch weit leichter abscheiden als aus Zinnchlorid enthaltenden Laugen, und gleichzeitig zeigt sich der Vortheil, dass die Zinnchlorür-Doppelsalze der Amine meist weit leichter löslich sind als die entsprechenden Zinnchloridverbindungen. Nach Beendigung der rein chemischen Reduktion wird das Zinn aus der salzsauren Lösung mit einer kathodischen Stromdichte bis zu 1800 Amp. auf 1 qm ohne Stromverlust durch Wasserstoffentwicklung ausgefällt und die entzinnte Lauge, welche die salzsauren Salze der Amine enthält, in geeigneter Weise weiter verarbeitet.

Inhaltlich stimmt mit diesem D. R. P. Nr. 123813 das Engl. Pat. Nr. 19879 (1901) von C. F. Boehringer und Söhne, Reduktion von Azo- und Nitrokörpern, überein.

Als Beispiel ist die Darstellung von p-Phenylendiamin aus salzsaurem p-Aminoazobenzol beschrieben:



Salzsaures p-Aminoazobenzol wird mit elektrolytischem Zinnschwamm und Salzsäure reduzirt, die erhaltene Lösung als Kathodenflüssigkeit unter Anwendung einer geeigneten Kathode, Anodenflüssigkeit und Anode mit einer Kathodenstromdichte von anfänglich 1800 Amp./qm, später weniger, elektrolysirt, die Flüssigkeit von ausgefälltem Zinnschwamm abfiltrirt und das p-Phenylendiamin durch Einleiten von Salzsäuregas als salzsaures Salz abgeschieden. Die Behauptung, dass der elektrolytisch gewonnene Zinnschwamm für Reduktionen sich vorzüglich eignet, trifft zu.

Ein beachtenswerther Beitrag zur Kenntniss der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen stammt von A. Chilesotti (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 768—773 [1901]). Es werden für die Ausführung des Boehringer'schen Verfahrens im Laboratorium genauere Vorschriften gegeben, als sie der Natur der Sache nach die Patentschriften D. R. P. Nr. 116942 und 117007 mittheilen, und durch besondere Versuche die Ursachen aufgedeckt, welche den Erfolg der Methode bedingen.

Als Anodenraum diente eine 6,5 cm weite Thonzelle, beschickt mit 180—200 ccm 9prozentiger Schwefelsäure, als Anode ein Bleiblechcylinder; die Stromzuleitung war durch den die Thonzelle verschliessenden Kork geführt, welcher gleichzeitig auch ein Ableitungsrohr trug für die bei Anwendung von Salzsäure im Kathodenraum stets chlorhaltigen Anodengase. Diese Zelle stand in einem 10,5 cm weiteren Becherglase und war von einem Nickeldrahtnetzcylinder als Kathode umgeben; zwischen dieser und der Thonzelle konnte ein aus einem Glasstabe gebogener ringförmiger Rührer mit der Hand auf- und abbewegt werden. Als Anodenlauge verwendet man verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure in solcher Menge, dass nach Beendigung der Elektrolyse die überschüssige Säure noch einfach bis doppelt normal ist.

In solchen wässrigen Säuren sind aromatische Nitrokörper nur sehr beschränkt löslich. Stellt man aber eine Emulsion her, deren Zustandekommen durch voraufgehendes Lösen der Nitroverbindung in etwas Alkohol begünstigt, oder bei den bei gewöhnlicher Temperatur festen Nitrokörpern durch Erwärmen des Elektrolyten über ihren Schmelzpunkt bewirkt wird, so erfolgt bei Gegenwart kleiner Mengen eines Zinn- oder Kupfersalzes die elektrolytische Reduktion doch äusserst leicht. Oft unterbleibt während des grösseren Theiles der Elektrolyse jede Spur einer Wasserstoffentwicklung auch ohne Umrühren, und es genügt meist, nur im letzten Abschnitt der Elektrolyse den Rührer in Thätigkeit zu setzen. Alsdann verläuft die Reduktion bis nahezu zum Ende ohne jede Wasserstoffentwicklung und liefert, wie die Patentschriften angeben, eine häufig den theoretischen Werthen nahekommende Strom- und Stoffausbeute. Wichtig hierfür ist es, die Säure- und Wassermenge so zu bemessen, dass während der Reduktion keine ungelösten Stoffe (basische Metallsalze, schwerlösliche Salze der Basen) sich auf der Kathode niederschlagen. Vermeidet man dies, so ergiebt die Elektrolyse, wenigstens bei Gegenwart von Zinnchlorür, die wasserhelle, metallfreie Lösung der salz- oder schwefelsauren Salze der erwarteten Amine; bei Gegenwart von Kupfer-

oder Eisensalzen enthält die Lösung meist gefärbte, z. Th. als Oele suspendirte Nebenprodukte in geringer Menge.

Die benutzte Stromdichte belief sich auf 10—12 Amp. auf 1 qdm; da die Kathode mit 190 qcm einseitiger Oberfläche eintauchte, bedeutet das eine Stromstärke von 19—22 Amp. Diese liess sich während des Versuchs leicht konstant halten; meist wurde ein kleiner Stromüberschuss in den Elektrolyten gesandt zur Sicherstellung der völligen Reduktion der Nitroverbindung; die Badspannung überschritt niemals 5 bis 5,6 Volt.

Das Bad stand in einem grossen Gefässe mit kaltem Wasser. Etwa 10 Minuten nach Einschaltung des Stromes hatte zufolge der hohen Stromdichte die Temperatur im Elektrolyten 40° erreicht und stieg langsam weiter bis auf etwa 50°. Wollte man ausnahmsweise bei etwa 20° arbeiten, so wurde als Anode eine mit kaltem Wasser gespeiste Schlange aus Bleirohr verwendet.

Die Menge der gewonnenen Base kann, wenigstens wenn Zinnchlorür und Salzsäure benutzt wird, einfach in Form des salzsauren Salzes durch Wägen des Abdampfrückstandes der Kathodenlauge ermittelt werden; anderenfalls findet eines der üblichen Reinigungsverfahren Anwendung.

Das Gelingen der Reduktion hängt nicht allzusehr von der Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen ab.

In der nebenstehenden Tabelle sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt. Es geht daraus hervor, wie ausserordentlich werthvoll die Verfahren der Firma C. F. Boehringer und Söhne zur elektrolytischen Erzeugung aromatischer Amine sind.

Im Einzelnen ergab sich, dass bei Anwesenheit von Zinnchlorür unter sonst gleichen Umständen die Reduktion des Nitrobenzols etwas leichter erfolgt, als wenn Kupfersalze, zumal Kupfersulfat, in der Lösung vorhanden sind. Man hat es jedoch stets in der Hand, durch Vermehrung des Säurezusatzes oder Erhöhung der Temperatur oder energisches Umrühren eine unter gewissen Umständen etwas träge, also unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Reduktion zu beschleunigen.

Was die Theorie des Prozesses anbelangt, so ist zunächst in Bestätigung der in den Patentschriften niedergelegten Ansichten darauf hinzuweisen, dass bei allen obigen Versuchen sich das Nickeldrahtnetz mit schwammigem Zinn oder Kupfer bedeckt zeigte. Benutzt man eine so vorbereitete Kathode, so kann man mit ihr auch in einem ursprünglich von Metallsalz freien Elektrolyten ähnliche Resultate erhalten, wie sie bei den vorstehenden Versuchen erzielt

I. Reduktion von Nitrobenzol.

a) Bei Gegenwart von Zinnchlorür.

Versuch Nr.	Zusammensetzung der Kathodenlösung	Mittlere Versuchs-temperatur	Angewandte Strom-menge in Amp.-St.	Erhaltenes Produkt	Material-ausbeute	Strom-ausbeute
1	20 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 11 g HCl und 1 g $SnCl_2$, $2H_2O$	45°	26,5	12,76 g Anilin	84,4%	83,5%
2	wie bei Versuch Nr. 1	20°	28,5	11,4 „ „	75,4%	66,9%
3	40 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 22 g HCl und 1 g $SnCl_2$, $2H_2O$	47°	53,5	23,1 „ „	76.4%	76,4%
4	wie bei Versuch Nr. 3	21°	55,9	25,8 „ „	85,4%	80,9%
	b) bei Gegenwart von Kupfersalzen.					
5	20 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 17,6 g HCl und 1 g $CuCl_2$, $2H_2O$	55°	28,4	12,6 g Anilin	83,1%	75,1%
6	20 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 23,6 g H_2SO_4 und 1,5 g $CuSO_4$, $5H_2O$	45°	28,2	11,8 „ „	78,3%	70,5%

2. Reduktion substituirter Nitrobenzole.

(stets bei Gegenwart von Zinnchlorür).

Versuch Nr.	Zusammensetzung der Kathodenlösung	Mittlere Versuchs-temperatur	Angewandte Strom-menge in Amp.-St.	Erhaltenes Produkt	Material-ausbeute	Strom-ausbeute
7	20 g o-Chlornitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 300 ccm 5 prozent. Salzsäure mit 1 g $SnCl_2$, $2H_2O$	58°	22,5	13,0 g o-Chloranilin vom Siedepunkt 207—208°	80,3%	70,5%
8	12,6 g m-Nitranilin, 250 ccm 6,5-prozentige Salzsäure mit 1 g $SnCl_2$, $2H_2O$	38°	15,0	16,3 g salzsaures m-Phenylendiamin	98,7%	95,9%
9	19,4 g p-Nitrotoluol in 35 ccm Alkohol, 300 ccm 5 prozentiger Salzsäure mit 1 g $SnCl_2$, $2H_2O$	65°	24,0	14,2 g p-Toluidin vom Schmelzpunkt 44,5°	96,4%	91,6%
10	20 g o-Nitrotoluol in 35 ccm Alkohol, 300 ccm 5 prozentiger Salzsäure mit 1 g $SnCl_2$, $2HO_2$	45°	24,0	14,8 g o-Toluidin vom Siedepunkt 197—199°	96,7%	94,6%

wurden. Dies entspricht der Böhringer'schen Angabe, dass man bei Gegenwart von Zinn sehr grosse Mengen Nitrobenzol in demselben Elektrolyten ohne Erneuerung des Zusatzes von Zinnsalz reduziren kann. Geht man aber von einem blanken Kupferdrahtnetz als Kathode aus und unterlässt den Zusatz von Kupfersalz zum Elektrolyten, so ist die Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin auch bei grossem Stromüberschuss eine ganz unvollkommene.

Dies rührt daher, dass zum Zustandekommen des Vorganges stets abwechselnd Metall kathodisch sich niederschlagen und dann wieder auflösen muss. Während fein vertheiltes Kupfer dies genügend schnell thut, ist das glatte Kupferdrahtnetz hierzu nicht im Stande.

Für diesen Reduktionsmechanismus ist wohl folgender Versuch beweisend: Reduzirt man bei Gegenwart von Zinnsalz Nitrobenzol, so enthält die Lösung kein Zinn mehr, wenn alles Nitrobenzol in Anilin verwandelt ist. Setzt man jetzt, ohne den Strom zu unterbrechen, wieder eine kleine Menge Nitrobenzol dem Elektrolyten zu, so enthält dieser auch sofort wieder Zinnsalz, welches erst mit Vollendung der Reduktion verschwindet. Man darf also zur Deutung der Erscheinungen katalytische Einflüsse der Metalle nicht heranziehen.

Die weiteren, zur theoretischen Aufklärung des Verfahrens unternommenen Versuche ergaben Folgendes:

1. Kupferschwamm vermag in warmer, verdünnter Salzsäure suspendirtes Nitrobenzol nur mit höchst unbedeutender Geschwindigkeit zu Anilin zu reduziren.

2. Phenylhydroxylamin dagegen wird unter diesen Umständen sehr rasch und mit guter Ausbeute in Anilin verwandelt.

3. Zusatz von konzentrirter Schwefelsäure und Aufkochen ändert an dieser Umwandlung des Phenylhydroxylamins nichts.

4. Lässt man jedoch den Kupferschwamm weg, so entsteht aus dem Phenylhydroxylamin statt Anilin ein Gemisch aus viel p-Chloranilin mit wenig o-Chloranilin.

5. Nitrosobenzol wird durch Kupferschwamm und verdünnte Salzsäure nur langsam und unvollkommen zu Anilin reduzirt; daneben bilden sich reichlich Azoxybenzol und Azobenzol.

6. In allen Fällen wirkt ein Zusatz von Ferrosalz ungefähr ebenso wie Kupferschwamm.

Nach diesen Versuchen darf der Verlauf der Vorgänge bei dem Boehringer'schen Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen, zunächst bei Gegenwart von Kupfer- oder Ferrisalzen, folgendermaassen aufgefasst werden: Der Strom reduzirt anfangs, wie er es auch bei Abwesenheit der genannten Salze

thut, den Nitrokörper zum Arylhydroxylamin und schlägt zugleich schwammiges Kupfer nieder oder erzeugt Ferrosalz. Diese reduziren nun ihrerseits, und zwar, wie die beschriebenen Versuche zeigen, auch während der Elektrolyse auf rein chemischem Wege das Arylhydroxylamin mit grosser Geschwindigkeit zum Amin. Dabei gehen sie wieder in das Kupfer-Ion oder das Ferri-Ion über und bieten sich dem Strome aufs neue dar. Ob dieser nun auch nebenher bei dem durch das Kupfer-, bezw. das Ferrosalz gegebenen Kathodenpotential primär die Reduktion des Arylhydroxylamins zum Amin bewirken kann, bleibt noch eine offene, jedenfalls ohne Weiteres nicht zu verneinende Frage.

Die Vorstellung, dass bei der elektrolytischen Erzeugung aromatischer Amine eine elektrolytische Vorarbeit des Stromes und eine chemische Nacharbeit des durch einen Theil der ersteren erzeugten Metalles, bezw. niedrigwerthigen Ions stattfindet, lässt sich für die Gegenwart von Kupfer- und Ferrisalz durch Versuche begründen. Das Gleiche ist nicht thunlich für positivere Metallkathoden, z. B. für Zinn, Blei oder Zink, oder für ein so starkes Reduktionsmittel, wie es die Chromo-Ionen sind. Denn diese Körper reduziren, zum Unterschiede von Kupfer- oder Ferro-Ion, mit beträchtlicher Geschwindigkeit auch unmittelbar aromatische Nitroverbindungen. Darum darf man noch nicht annehmen, dass bei Gegenwart der Salze unedlerer Metalle die gesammte elektrolytische Arbeit des Stromes etwa im Niederschlagen der genannten Metalle besteht und diese dann rein chemisch die ganze Reduktion besorgen. Vielmehr ist auch hier durchaus dem Strom Gelegenheit gegeben, primär Arylhydroxylamin zu bilden. Die niedergeschlagenen Metalle können nun sowohl diese Verbindung wie die Nitroverbindung auf chemischem Wege reduziren; dabei dürften sie die erstere bevorzugen, da sie deren Reduktion offenbar mit der grösseren Geschwindigkeit auszuführen vermögen. Die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in Gegenwart von Kupfersalz einerseits oder Zinnsalz anderseits sind also höchstens graduell verschieden.

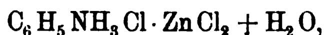
In Uebereinstimmung mit Chilesotti spricht Häussermann dem Boehringer'schen Verfahren hervorragende praktische Bedeutung zu (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 380) und glaubt, dass es das alte Reduktionsverfahren mittels Zinn und Salzsäure allmählich verdrängen wird, da für seine Durchführung nur Maschinenkräfte, d. h. Kohlen oder Wasserkraft, benöthigt werden. Für die gegenwärtige Erzeugung an Anilin und seinen Homologen in Deutschland würden rund 30000 elektrische Pferdekräfte aufzuwenden sein.

C. Häussermann und O. Schmidt (Ber. **34**. 3770 [1901]) haben mit bestem Erfolge den p-Nitrophenyl-p-Tolyläther $\underset{(1)}{CH_3}\cdot \underset{(4)}{C_6H_4}O\cdot \underset{(1)}{C_6H_4}NO_2$, in verdünnter Salzsäure suspendirt, an einer Zinnkathode in den p-Aminophenyl-p-Tolyläther $\underset{(1)}{CH_3}\cdot \underset{(4)}{C_6H_4}O\cdot \underset{(1)}{C_6H_4}NH_2$ übergeführt; die Base krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 123°.

In Gemeinschaft mit F. Silbermann hat K. Elbs seine früher erwähnten Versuche, die eine reichliche Anilinbildung bei der Reduktion von Nitrobenzol in saurer Lösung an Kathoden aus Zink und aus Blei erwiesen hatten, weiter verfolgt (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 589—591). Dabei hat sich ergeben, dass es ziemlich gleichgültig ist, ob man eine Zinkkathode verwendet oder bei Anwendung einer Kathode aus edlerem Metall dem Elektrolyten Zinksalze zusetzt. Benutzt man eine Kupferkathode und als Elektrolyt eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol unter Zusatz von Chlorzink und Salzsäure, so erhält man in befriedigender Ausbeute Anilin in Gestalt eines krystallinen Niederschlages von Zinkdoppelsalzen; diese bestehen im Wesentlichen aus einem Gemische der beiden Salze Zinkphenylammoniumchlorid



und Phenylammoniumchlorid-Zinkchlorid



entsprechend den bekannten Salzen



Bei der Aufarbeitung der Produkte wird deshalb auf die Zinkdoppelsalze keine Rücksicht genommen, sondern mit Wasserdampt erst aus der sauren Lösung Spuren von Nitrokörper abgeblasen, dann nach Uebersättigen mit Soda das Amin übergetrieben und aus dem Rückstand etwas Benzidin und Aminophenol mit Aether ausgezogen.

Die Ausbeute an Anilin beträgt 66—75% der theoretischen; daneben entstehen etwa 10% Benzidin, geringe Mengen von p-Aminophenol und von p-Chloranilin, also Stoffe, die man auf Grund der Versuche von Häussermann, Gattermann, Löb und Haber erwarten muss. Lässt man das Chlorzink aus der Kathodenflüssigkeit weg, so äussert sich diese Aenderung hauptsächlich in der Zunahme des p-Chloranilins, dessen Menge 15% erreichen kann; ersetzt man schliesslich die Salzsäure durch Schwefelsäure, so steigt die Ausbeute an p-Aminophenol auf 40—50%.

Bei den drei Nitrotoluolen ist der Reduktionsverlauf ganz entsprechend; aus o-Nitroluol entstehen 65—90% der berechneten Menge o-Toluidin, Spuren von o-Tolidin und wenig Aminokresol, sowie Chlortoluidin. Ohne Chlorzinkzusatz in salzsaurer Lösung bildet sich reichlich p-Chlor-o-Toluidin

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ H & & NH_2 \\ Cl & & H \\ & H & \end{array}$$

, welches durch seinen Siedepunkt (236°) und den Schmelzpunkt seines Acetylderivates — 140° — charakterisirt ist; in schwefelsaurer statt salzsaurer Lösung wurde festgestellt durch Titration mit Natriumnitrit, dass über 90% des o-Nitrotoluols in Amin umgewandelt werden; davon kommen aber nur 50 bis 60% auf o-Toluidin, einige Prozent auf o-Tolidin, der Rest von 20 bis 40% auf ein Aminokresol, vermuthlich von der Struktur

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ H & & NH_2 \\ HO & & H \\ & H & \end{array}$$

p-Nitrotoluol liefert 60 bis 84% der berechneten Menge p-Toluidin; Nebenprodukte treten nur ganz untergeordnet auf; das m-Chlor-p-Toluidin

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ H & & H \\ H & & Cl \\ & NH_2 & \end{array}$$

, erkennbar am Schmelzpunkt 105° seines Acetylderivates, bildet sich auch bei Weglassung des Chlorzinks nicht reichlich. In rein schwefelsaurer Lösung tritt bei den für die Reduktion des Nitrobenzols und o-Nitrotoluols zulässigen Stromdichten Wasserstoffentwicklung ein, doch erhält man 75—85% der berechneten Ausbeute von p-Toluidin.

m-Nitrotoluol giebt 70—80% der berechneten Menge m-Toluidin; von Nebenprodukten konnte nur ein Chlortoluidin nachgewiesen werden; dies entstand in rein salzsaurer Lösung etwas reichlicher, so dass es durch seinen Schmelzpunkt 84° und die Analyse seines Acetylderivates als das erwartete p-Chlor-m-Toluidin

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ Cl & & H \\ H & & NH_2 \\ & H & \end{array}$$

zu indentifiziren war.

Noch günstiger verläuft die Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe, wenn man eine Bleikathode und als Kathodenflüssigkeit eine mit Schwefelsäure angesäuerte alkoholische Lösung des Nitrokörpers verwendet.

Die einfachen Amine entstehen in sehr guter Ausbeute, und Nebenprodukte, namentlich Benzidine, treten nur in Spuren auf, so

dass man die Sulfate der Amine in fast reinem Zustande durch einfaches Eindampfen der Kathodenflüssigkeit (oder durch Abdestilliren des Alkoholgehaltes derselben) erhalten kann.

Als Beispiel die Darstellung von Anilinsulfat aus Nitrobenzol:

Anode: Bleiblech.

Anodenflüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure von 1,1 spezifischem Gewicht.

Kathode: Mit eingestanzten Löchern versehenes Bleiblech von 20×25 cm.

Kathodenflüssigkeit: 20 g Nitrobenzol, 150 ccm Alkohol, 125 ccm verdünnte Schwefelsäure von 1,2 spezifischem Gewicht.

Kathodenstromdichte: 3—6 Amp. auf 1 qdm.

Temperatur: Von 60° bis zum Siedepunkte der Kathodenflüssigkeit.

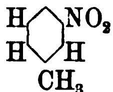
Badspannung: Von 10 Volt anfänglich sinkend bis etwa 5 Volt.

Durch Titration mit Natriumnitrit lässt sich eine Ausbeute von etwa 90% der berechneten Menge Anilin feststellen, nachdem 26 bis 27 Amp.-St. Strom zugeführt sind. Man destillirt aus der Kathodenflüssigkeit den Alkohol ab, dampft nöthigenfalls noch etwas ein und erhält 19,5—20,5 g krystallisirtes Anilinsulfat, was einer Ausbeute von 86—87% der Theorie entspricht.

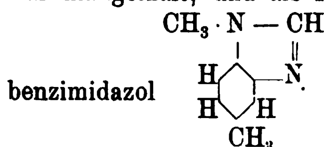
o-Nitrotoluol, in gleicher Weise reduzirt, geht zu mindestens 90% in o-Toluidin über; treibt man aus der alkalisch gemachten Kathodenflüssigkeit die frei Base ab, so erhält man 75—85% der berechneten Menge reines o-Toluidin. m-Nitrotoluol zeigt qualitativ das nämliche Verhalten wie die o-Verbindung; beim p-Nitrotoluol sind die Ausbeuten an p-Toluidin meist um einige Prozente geringer.

Hiernach dürfte das beschriebene Verfahren für die präparative Darstellung des Anilins und seiner nächsten Homologen der einfachste Weg sein.

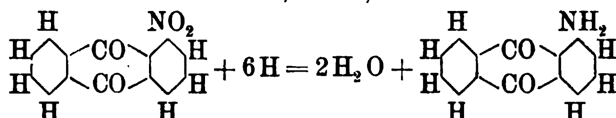
Für komplizirtere Nitrokörper eignet sich dagegen das Verfahren der Boehringer'schen Patente (D. R. P. Nr. 116942 und 117007) meist besser; überdies besitzt es für das Arbeiten in grösserem Maassstabe den Vortheil, keinen oder fast keinen Alkohol als Lösungsmittel zu beanspruchen.

J. Pinnow hat bei Gelegenheit einer Arbeit über die Reduktion aromatischer Nitrokörper zu chlorfreien Basen (Journ. prakt. Chem. **63**. 352—363, 1901) auch die elektrochemische Reduktion des m-Nitrodimethyl-p-Toluidins  zu Dimethyltoluylendia-

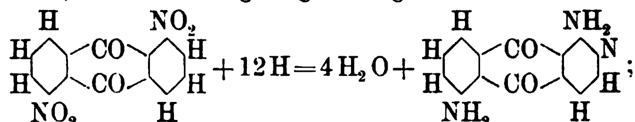
min $N(CH_3)_2$, H, NH_2, H, H, CH_3 versucht. Die Reaktion wurde sowohl in kurzgeschlossener Kette nach dem Vorgange von W. Löb (Ber. **29**. 1390, [1896], Zeitschr. f. Elektroch. **3**. 47), wie unter äusserer Stromzufuhr durchgeführt, beidemal mit unbefriedigendem Ergebniss; als Elektroden dienten Kohle und Zinn. Ein beträchtlicher Theil des Nitrokörpers blieb unangegriffen, die Ausbeute an Dimethyltoluylendiamin war mangelhaft, und als Nebenprodukt entstand reichlich Dimethylbenzimidazol



In der Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 741—743 und 797—800 macht J. Möller Angaben über die elektrochemische Reduktion des o-Nitroanthrachinons, des 1·5-Dinitroanthrachinons und des α-Dinitroanthrachinons. o-Nitroanthrachinon liefert in befriedigender Ausbeute o-Aminoanthrachinon, rothe, bei 241°



schmelzende Nadeln, einerlei ob man die Reduktion in alkoholischer Schwefelsäure an einer Platinkathode oder nach dem Verfahren von Elbs und Kopp in alkoholischem Natriumacetat an einer Nickeldrahtnetzkathode ausführt. Nebenprodukte treten in geringer Menge auf, ihre chemische Natur ist jedoch einstweilen noch nicht erkannt. Bei der Reduktion von 1·5-Dinitroanthrachinon, gelöst in einer Mischung aus Eisessig und konzentrirter Schwefelsäure, an einer Platinkathode, bildet sich in geringer Menge 1·5-Diaminoanthrachinon



als Hauptprodukt entsteht eine rothe, in Wasser unlösliche Substanz, welche sich in Natronlauge mit blauer Farbe löst. Unter den nämlichen Versuchsbedingungen verhält sich das α-Dinitroanthrachinon von Böttger und Petersen ganz entsprechend; es liefert neben wenig α-Diaminoanthrachinon reichlich einen rothen, in Natronlauge mit blauer Farbe löslichen Stoff.

Elektrolytische Hydrirung, Reduktion und Oxydation organischer Verbindungen will Dr. H. Nithack nach

den Angaben des D. R. P. Nr. 123554 [1899], in der Weise erzielen, dass er aus Gemischen der betreffenden organischen Stoffe mit Leitern erster Klasse Elektroden formt, die dann in geeigneten Elektrolyten als Kathoden oder Anoden dienen. Graphit und organische Verbindungen werden in Gestalt feinen Pulvers gemischt und mit oder ohne Zusatz flüssiger Bindemittel unter hohem Druck in Formen gepresst. Soweit unsere Kenntnisse einen Schluss gestatten, dürfte das beschriebene Verfahren unpraktisch und nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig sein.

Diesem Vorschlag liegt übrigens ein ähnlicher Gedanke zu Grunde wie dem D. R. P. Nr. 109051 [1898], von C. F. Boehringer und Söhne und C. Messinger, wonach die zu reduzirenden organischen Stoffe während der Elektrolyse durch die aus porösen Kohlencylindern bestehenden Kathoden durchgepresst werden sollen (Jahrb. 7. 484 [1901]).

Nächst den Nitrokörpern haben sich namentlich Carbonylverbindungen der elektrochemischen Reduktion leicht zugänglich erwiesen, und auch auf diesem Gebiete sind im Berichtsjahre 1901 erhebliche Fortschritte zu verzeichnen.

Bei der Reduktion von Ketonen mit Zinkstaub und Natronlauge entstehen im Allgemeinen die entsprechenden sekundären Alkohole, mit Zinkstaub und Eisessig die Pinakone. Eingehende Versuche von K. Elbs und K. Schmitz (Journ. pr. Chem. **51**. 591 [1895]) ergaben die Gesetzmässigkeit, dass durch Eisessig und Zinkstaub Ketone, welche zwei aromatische Reste an der CO-Gruppe gebunden enthalten, leicht und rasch, solche mit einem unmittelbar gebundenen aromatischen Rest schwerer und langsam, alle anderen Ketone gar nicht reduzirt werden. Hieran schlossen sich später Untersuchungen über die elektrochemische Reduktion von Ketonen.

Das Verhalten in alkalischer und in essigsaurer Lösung mit Kathoden aus Platin, Kupfer und Zink bot nichts Bemerkenswerthes, wohl aber das in schwach alkalischer und schwach schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden. Als Anoden dienten in allen Fällen Bleiplatten, als Kathoden gelochte Bleiblechcylinder, als Anodenflüssigkeit Sodalösung oder 10prozentige Schwefelsäure, als Kathodenflüssigkeit mehr oder minder verdünnter Weingeist zur Lösung des Ketones, versetzt mit 2 % Natriumacetat oder 1 % Schwefelsäure. Die Kathodenstromdichten schwankten zwischen 0,5 bis 1,5 Amp. auf 1 qdm, die Temperaturen zwischen 50 bis 90°.

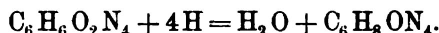
Die Reduktionswirkung ist stärker als bei einer Mischung aus Eisessig und Zinkstaub, denn sie beschränkt sich nicht auf aromatische Ketone.

In schwach alkalischer Lösung liefern fette und fettaromatische Ketone Gemische von Alkohol und Pinakon, rein aromatische Ketone in vorzüglicher Ausbeute sekundäre Alkohole; in schwach schwefelsaurer Lösung entstehen aus fetten und fettaromatischen Ketonen Gemische aus Alkohol und Pinakon, aus rein aromatischen Pinakone neben wenig Alkohol; leicht veränderliche Pinakone, wie beispielsweise Benzpinakon, werden dabei in β-Pinakoline verwandelt.

Die elektrochemische Reduktion in schwach alkalischer Lösung ist für das Benzhydrol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ und seine Homologen ein ausgezeichnetes Darstellungsverfahren; in schwach schwefelsaurer Lösung lassen sich manche Pinakone bequemer als auf dem bisherigen Wege gewinnen.

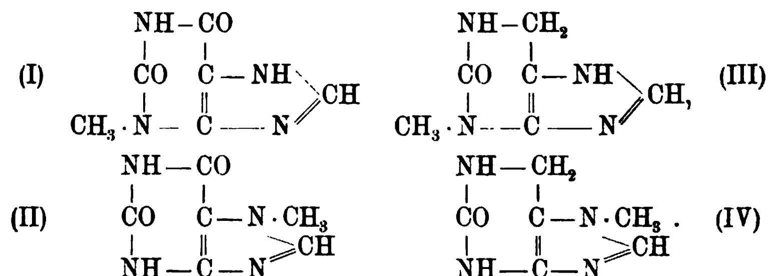
Julius Tafel hat im Verein mit einigen Mitarbeitern seine Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion von Harnsäureabkömmlingen in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode weitergeführt.

Ber. **33**. 3369—3377 (1900) theilen J. Tafel und A. Weinschenk mit, dass das 3-Methylxanthin und das Heteroxanthin sich analog dem Caffeïn und Theobromin (Ber. **32**. 3206, 75; D. R. P. Nr. 108577. Ref. Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 611) reduziren lassen nach der Gleichung:



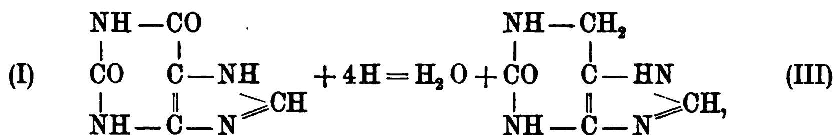
$$C_6H_6O_2N_4 + 4H = H_2O + C_6H_8ON_4.$$

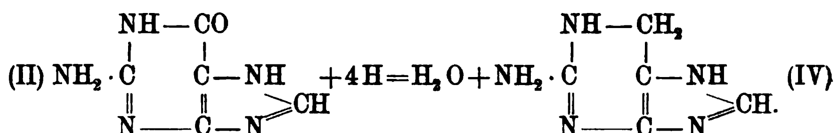
Aus 3-Methylxanthin (I) entsteht 3-Methyldesoxyxanthin (3-Methyl-2-oxy-1,6-Dihydropurin) (III), aus Heteroxanthin (II) Desoxyheteroxanthin (7-Methyl-2-oxy-1,6-Dihydropurin) (IV).



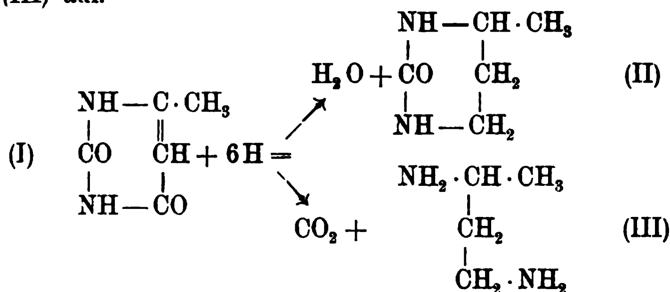
Wie diese methylirten Xanthine verhalten sich bei der elektrolytischen Reduktion nach den Versuchen von J. Tafel und B. Ach (Ber. **34**. 1165—1169 und 1170—1181 [1901]) auch das einfache Xanthin und das Guanin. Mit je 1 Mol Ausgangsmaterial setzen sich 4 Atm. Wasserstoff um, wobei sich 1 Mol Wasser abspaltet und Desoxyxanthine sich bilden.

Aus Xanthin (I) erhält man Desoxyxanthin (III) mit 70 %, aus Guanin (II) Desoxyguanin (IV) mit 75 % der theoretischen Ausbeute.



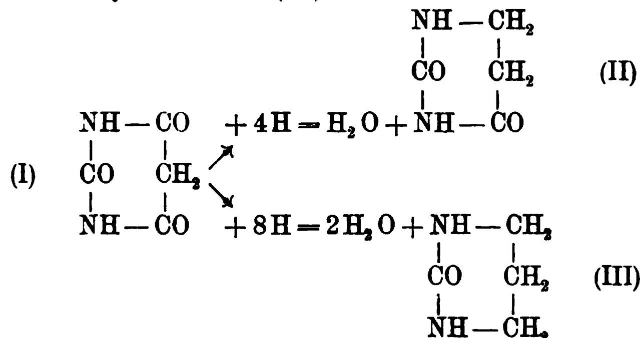


Etwas verwickelter verläuft, wie J. Tafel und A. Weinschenk (Ber. **33**. 3378—3383 [1900]) veröffentlichen, die Reduktion des aus Harnstoff und Acetessigester leicht erhältlichen Methyluracils (I). Nebeneinander treten Methyltrimethylenharnstoff (II) und 1,3-Diaminobutan (III) auf.



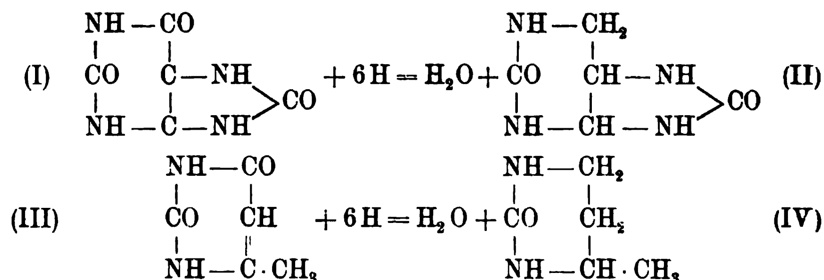
Die Einzelheiten der Darstellungsmethode, welche für die Gewinnung des anderweitig schwer zugänglichen 1,3-Diaminobutans wichtig sind, müssen in der Originalarbeit nachgesehen werden.

Aehnlich und sehr glatt geht nach J. Tafel und A. Weinschenk (Ber. **33**. 3383—3387 [1900]) die Reduktion der Barbitursäure (Malonylharnstoff) (I) vor sich und führt zu zwei Produkten, Hydrouracil (II) und Trimethylenharnstoff (III):

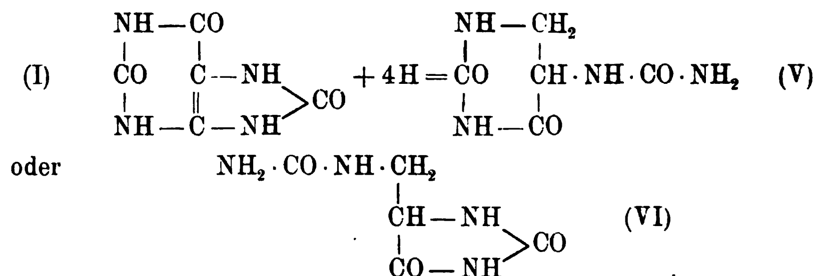


Hält man während der Reaktion die Temperatur zwischen 0° bis 18°, so ergiebt sie hauptsächlich Hydrouracil, zwischen 40—50° dagegen überwiegend Trimethylenharnstoff. Bei Verarbeitung grösserer Mengen reduzirt man im offenen Apparate, wie in anderen Fällen auch, und wählt eine Temperatur von 16°—21°, da bei höheren Wärmegraden reichlich amorphe Nebenprodukte auftreten.

Bisher ist es noch niemals gelungen, eine direkte Reduktion der Harnsäure auszuführen; diese Aufgabe hat nunmehr J. Tafel durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode gelöst; bei Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen, die sich Ber. **34**. 258—278 (1901) genau beschrieben finden, erhält man krystallisirte Reduktionsprodukte der Harnsäure (I), und zwar Puron (II) als Hauptprodukt, Tetrahydroharnsäure (V) als Nebenprodukt. Hierbei wird, wie bei sämmtlichen Xanthinen, das in Stellung 6 des Purinkernes lagernde Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt, und die Umwandlung erscheint völlig analog dem Uebergange von Methyluracil (III) in Methyltrimethylenharnstoff (IV):



Die Tetrahydroharnsäure ist das Ergebniss einer schwächeren Reduktion; es kommt ihr, wie J. Tafel (Ber. **34**. 1181—1184 [1901]) nachweist, die Formel (V) oder (VI) zu, und ihre Bildung erfolgt nach beistehendem Schema:

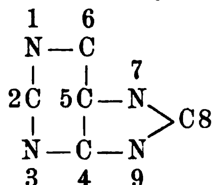


Wird Harnsäure in 75prozentiger Schwefelsäure gelöst und mit hoher Stromkonzentration bei 5—8° reduzirt, so entsteht fast aus-

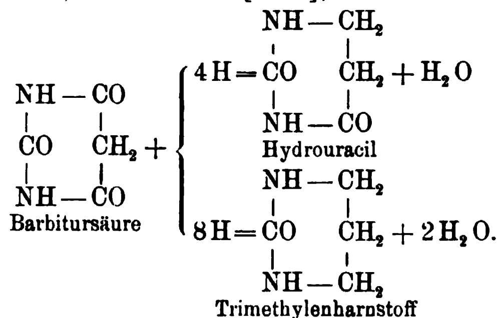
schliesslich Puron (II); steigt die Temperatur auf 12—15°, so wird ein Theil des Purons in Isopuron umgelagert, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist. Reduzirt man dagegen Harnsäure in 80prozentiger Schwefelsäure mit niederer Stromkonzentration bei etwa 20°, so erhält man hauptsächlich Tetrahydroharnsäure (V oder VI) neben Isopuron.

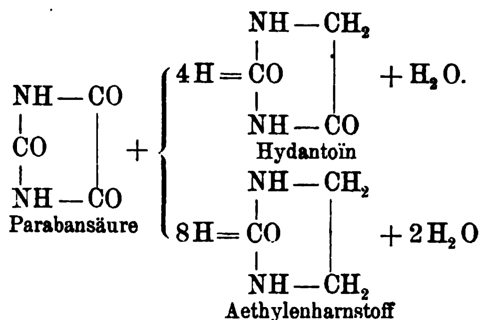
Weitere Untersuchungen von J. **Tafel** (Ber. 34. 279—291 [1901]) zeigen, dass die elektrochemische Reduktion der methylirten Harnsäuren in gleicher Weise wie die der einfachen Harnsäure methylirte Purone liefert, denen, mit Ausnahme des Tetramethylpurons, strukturisomere Isopurone entsprechen; auf 1 Mol Säure werden jeweils 6 Atome H aufgenommen. In keinem Falle dagegen wurde ein der Tetrahydrosäure entsprechender Stoff beobachtet.

Dargestellt wurden: 3-Methylpuron aus 3-Methylharnsäure (in der δ- und ζ-Form), 1,3-, 3,9- und 7,9-Dimethylpuron aus 1,3-, 3,9- und 7,9-Dimethylharnsäure, 1,3,7-Trimethylpuron aus 1,3,7-Trimethylharnsäure (Hydroxycaffeïn) und Tetramethylpuron aus Tetramethylharnsäure, während 7-Methylharnsäure und 3,7-Dimethylharnsäure sich als unreduzirbar erwiesen. Zur Erläuterung der Struktur der genannten Säuren und ihrer Reduktionsprodukte möge neben dem oben gegebenen Schema für die Bildung des Purons aus Harnsäure ein Harnsäureskelett mit der von E. Fischer eingeführten Bezifferung der Plätze dienen:

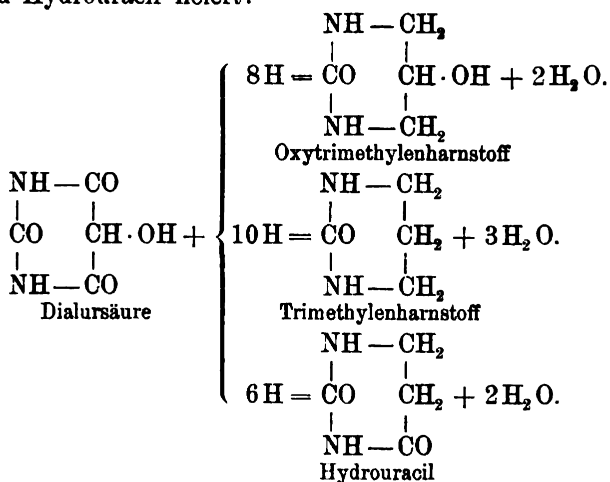


Eine Fortsetzung dieser Arbeit bringt die Veröffentlichung von J. Tafel und L. Reindel: Elektrolytische Reduktion einiger cyklischer Ureïde (Ber. **34**. 3286 [1901]), worin nachgewiesen wird, dass die Parabansäure sich ganz analog der Barbitursäure verhält. (S. J. Tafel und Weinschenk, Bd. **33**. 3383 [1900]; Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 800).

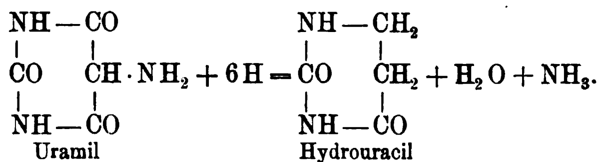




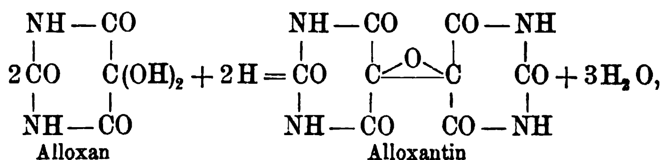
Etwas anders verläuft die Reduktion von Dialursäure, welche ausser sehr wenig Oxytrimethylenharnstoff reichlich Trimethylenharnstoff und Hydrouracil liefert:

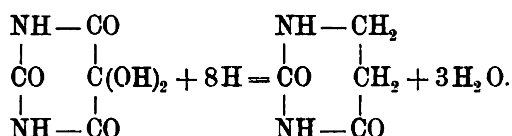


Aus Uramil entsteht, neben amorphen Stoffen, als einziges krystallisirbares Produkt unter Ammoniakabspaltung Hydrouracil:

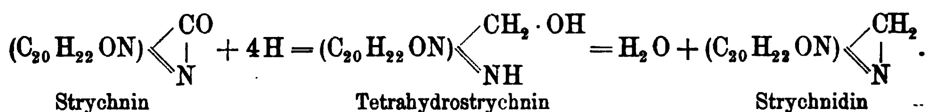


Bei der Reduktion von Alloxan bildet sich unter beträchtlicher, jedoch schwankender Abscheidung von Alloxantin (dem α-Pinakolin des Alloxans) in geringer Menge Hydrouracil:

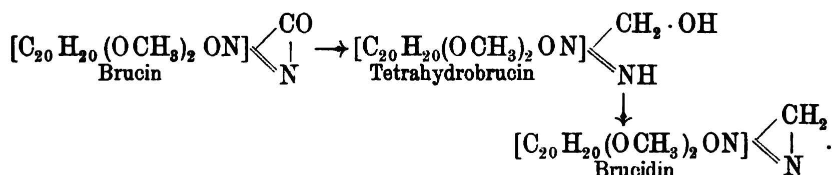




Ueber die elektrolytische Reduktion des Strychnins und Brucins liegen schon Angaben von J. Tafel vor (A. **301**, 291 [1898]; A. **304**. 24 [1899]; B. **33**. 2216 [1900]), wonach aus Strychnin in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden Tetrahydrostrychnin und Strychnidin, aus Brucin Tetrahydrobrucin entsteht. Jetzt wird von J. Tafel und R. Naumann gezeigt (B. **34**. 3291 [1901]), dass Tetrahydrostrychnin das Hauptprodukt der Reduktion des Strychnins bei niederer Temperatur ist, während mit steigender Temperatur die Menge des Strychnidins, welches durch Wasserabspaltung aus dem zunächst auftretenden Tetrahydrostrychnin sich bildet, stetig wächst:

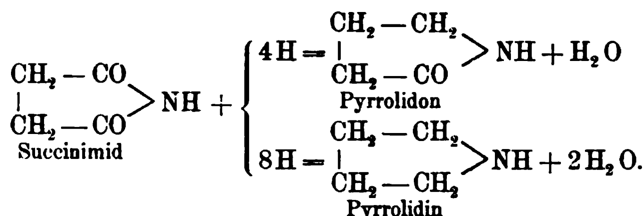


Das Verhalten des Brucins ist analog und unterscheidet sich wesentlich nur dadurch, dass aus dem Tetrahydrobrucin nicht schon unter dem Einflusse der Schwefelsäure Wasser abgespalten wird, sondern erst, wenn es in trockenem Zustande über 200° erhitzt wird, so dass also Brucidin nicht unter den Produkten der elektrolytischen Reduktion des Brucins auftritt.

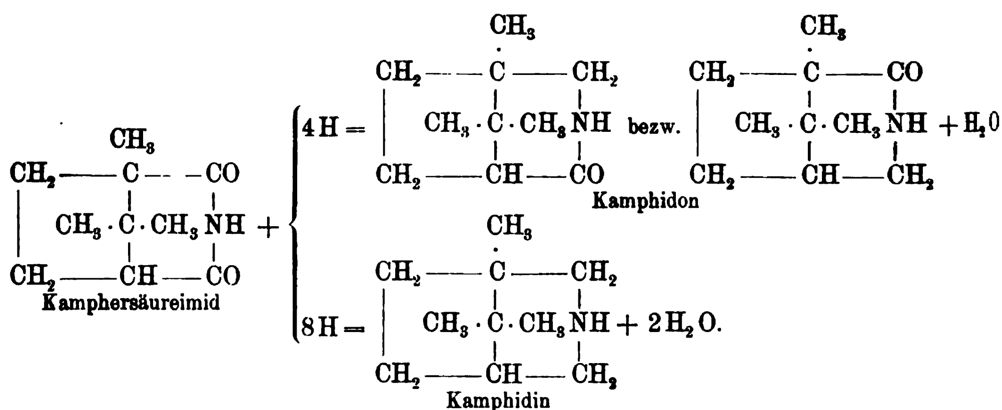


Im Anschlusse an diese Arbeit sind auch Versuche über das Verhalten dreier China-Alkaloïde, des Chinins, Cinchonins und Cinchonidins, bei der elektrolytischen Reduktion ausgeführt worden. Die Reduktion gelingt leicht, und es werden von allen drei Basen übereinstimmend auf 1 Mol. 4 Atm. Wasserstoff aufgenommen. In keinem Falle konnten jedoch krystallisirbare, gut gekennzeichnete Produkte gewonnen werden.

Gemeinschaftlich mit M. Stern hatte J. Tafel (Ber. **33**. 2224 [1900]) nachgewiesen, dass Succinimid bei der elektrolytischen Reduktion hauptsächlich Pyrrolidon, ganz untergeordnet Pyrrolidin liefert:



Wie aus den neuen Untersuchungen von J. Tafel und K. Eckstein (Ber. **34.** 3274 [1901]) hervorgeht, verhält sich das dem Succinimid ähnlich gebaute Kamphersäureimid analog, jedoch bildet sich das dem Pyrrolidin entsprechende Kamphidin reichlicher und es treten naturgemäss zwei isomere Kamphidone auf:



Die beiden Kamphidone werden als α- und β-Produkt unterschieden, ohne dass einstweilen festgestellt ist, welche der beiden Formeln der α- und welche der β-Verbindung zukommt. Eine Reduktion der beiden Kamphidone zu Kamphidin gelingt weder auf elektrolytischem noch auf rein chemischem Wege, und es erscheint deshalb wahrscheinlich, dass nur diejenigen Säureimidmolekel in Kamphidin verwandelt werden, bei welchen der Wasserstoff zufällig beide Karbonylgruppen gleichzeitig angreift.

Die Darstellungsverfahren für Kamphersäureimid und seine Reduktionsprodukte Kamphidon und Kamphidin, sowie die Eigenschaften der neuen Stoffe finden sich genau beschrieben. Nach Versuchen von Schmiedeberg wirken Kamphidone und Kamphidin dem Kampher physiologisch ähnlich, und da sie in Wasser löslich sind, lässt sich eine pharmazeutische Verwerthung dieser Reduktionsprodukte des Kamphers erwarten. C. F. Boehringer u. Söhne haben sich das Verfahren der elektrolytischen Reduktion des Kamphersäure-

imids in saurer Lösung zu Kamphidon und Kamphidin durch das D. R. P. Nr. 126196 (1900) schützen lassen.

Die Untersuchungen auf dem Gebiete der elektrochemischen Oxydation organischer Stoffe nehmen stetig zu, aber die Erfolge stehen in ungünstigem Verhältniss zur aufgewandten Arbeit, und wir beherrschen noch nach keiner Richtung hin weder

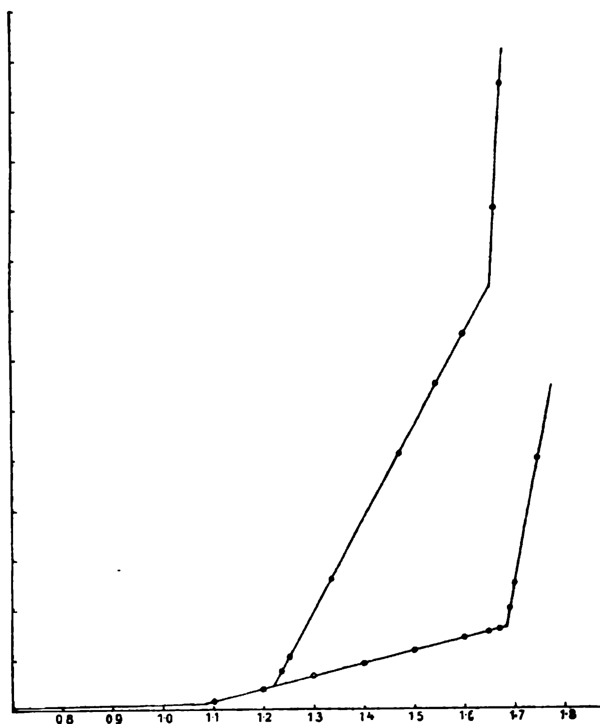
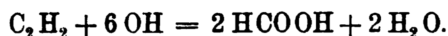


Fig. 199.

theoretisch noch praktisch die elektrochemische Oxydation auch nur annähernd so, wie dies heute in weitem Umfange für die elektrochemische Reduktion der Fall ist.

A. Coehn und Billitzer (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 681—684) machen Mittheilungen über das elektrochemische Verhalten des Acetylens; es handelt sich um Oxydationsversuche bei bestimmtem Anodenpotential. Die zu 1,67 Volt bestimmte Zersetzungsspannung von Kalilauge zwischen Platinelektroden wird durch die depolarisirende Wirkung von Acetylen auf 1,21 V. herabgedrückt, wie aus der Lage der Knickpunkte der Kurven in Fig. 199 hervorgeht.

Wird mit einer oberhalb des ersten Knickpunktes bei 1,21 Volt und unterhalb des zweiten bei 1,5 Volt liegenden Spannung von etwa 1,35 Volt Kalilauge in Gegenwart von Acetylen längere Zeit elektrolysirt, so entsteht in fast quantitativer Stromausbeute Ameisensäure:



$$C_2H_2 + 6\,OH = 2\,HCOOH + 2\,H_2O.$$

Steigerung der Spannung über den zweiten Zersetzungspunkt bei 1,5 Volt hinaus vermindert die Ausbeute. Ersetzt man die Kalilauge

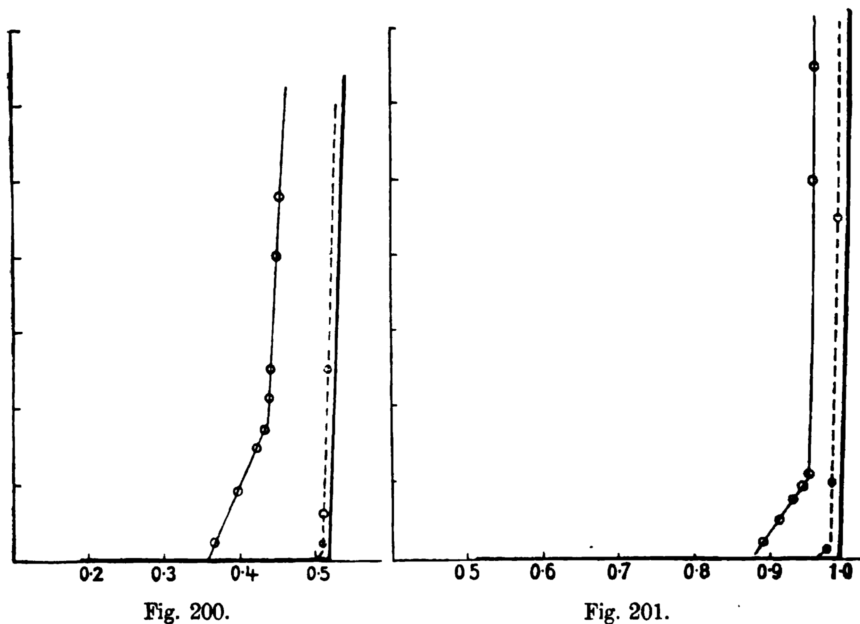
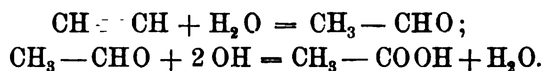


Fig. 200. Fig. 201.

als Elektrolyt durch 1-Normalschwefelsäure, so lässt sich die anodische Depolarisation durch Acetylen nicht scharf messen; sie beträgt ungefähr 0,19 Volt. Der Schluss, dass keine einfache Depolarisation, sondern verwickeltere chemische Vorgänge eintreten, erweist sich als richtig; unter dem Einfluss der Schwefelsäure addirt sich Wasser an das Acetylen und der entstandene Aldehyd wird an der Anode zu Essigsäure oxydirt:



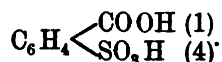
$$CH \equiv CH + H_2O = CH_3 - CHO;$$
$$CH_3 - CHO + 2\,OH = CH_3 - COOH + H_2O.$$

Bei einer Spannung von 1,6 Volt ist in $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure die Oxydation des Acetylens zu Essigsäure quantitativ, sinkt jedoch bei 2,5 Volt auf die Hälfte.

Bei der Elektrolyse von Halogenwasserstoffsäuren zeigt sich eine deutliche Depolarisation der Anode durch das Acetylen, wenn

als Halogenüberträger Phosphortribromid zugesetzt wird. Der Sachverhalt lässt sich aus den Kurven Fig. 200 und 201 ablesen.

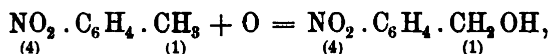
Bekanntlich ist eine Hauptschwierigkeit bei elektrolytischen Oxydationsversuchen mit organischen Stoffen der Mangel an geeigneten Lösungsmitteln. Wenn als solches Alkohol, also eine selbst sehr leicht oxydirbare Substanz, gewählt wird, wie dies schon mehrfach geschehen ist, so können die Ergebnisse nur ganz untergeordneten Werth besitzen. K. Puls (Chem.-Ztg. **25**. 263 [1901]) hat in alkoholischer Schwefelsäure gelöstes Toluol $C_6H_5.CH_3$ der elektrolytischen Oxydation unterworfen unter Verwendung eines Diaphragmas und einer Platinanode; es entstanden Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$, Benzoësäureäthylester $C_6H_5.COOC_2H_5$, Benzoësäure $C_6H_5.COOH$ und als Hauptprodukt p-Sulfobenzoësäure



$$C_6H_4<^{COOH\ (1)}_{SO_3H\ \ (4)}.$$

Denselben Versuch haben unter ähnlichen Bedingungen A. Merzbacher und E. F. Smith ausgeführt (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 723—725 [1900]) und dabei hauptsächlich Benzoësäureäthylester in geringer Ausbeute gewonnen.

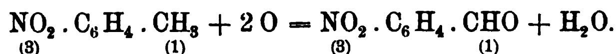
P. Pierron (Bull. Soc. Chim. Paris **25**. 852—854) hat das elektrolytische Oxydationsverfahren, wonach K. Elbs aus p-Nitrotoluol p-Nitrobenzylalkohol erhalten hat (Zeitschr. f. Elektroch. **2**. 532),



$$\underset{(4)}{NO_2}.C_6H_4.\underset{(1)}{CH_3} + O = \underset{(4)}{NO_2}.C_6H_4.\underset{(1)}{CH_2OH},$$

auf das o- und das m-Nitrotoluol übertragen.

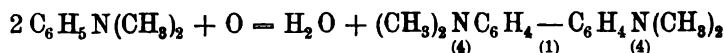
Das o-Nitrotoluol verhält sich analog der p-Verbindung und liefert o-Nitrobenzylalkohol, das m-Nitrotoluol dagegen wird eine Stufe weiter oxydirt und giebt m-Nitrobenzaldehyd:



$$\underset{(3)}{NO_2}.C_6H_4.\underset{(1)}{CH_3} + 2\,O = \underset{(3)}{NO_2}.C_6H_4.\underset{(1)}{CHO} + H_2O.$$

In beiden Fällen tritt beträchtliche Verharzung ein, und die Ausbeuten sind noch geringer als bei der Oxydation des p-Nitrotoluols.

W. Löb erwähnt (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 603), dass Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung an Platinanoden grösstentheils unverändert bleibt, während bei Gegenwart einer geringen Menge Chromsäure Tetramethylbenzidin vom Schmelzpunkt 190—191° entsteht, welches auch Lauth (Ber. **24**. Ref. 41)



$$2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + O = H_2O + (CH_3)_2\underset{(4)}{N}C_6\underset{(1)}{H_4 -} C_6H_4\underset{(4)}{N}(CH_3)_2$$

durch Oxydation des Dimethylanilins erhalten hatte. Das Oxydationsmittel ist in diesem Falle die Chromsäure; die Thätigkeit des Stromes besteht lediglich in der stetigen Regenerirung der letzteren.

Th. Kempf schlägt im D. R. P. Nr. 117251 (1899) vor, durch elektrochemische Oxydation an einer Bleianode Chinon aus Benzol darzustellen. Bleisuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure oxydirt Benzol zu Chinon:

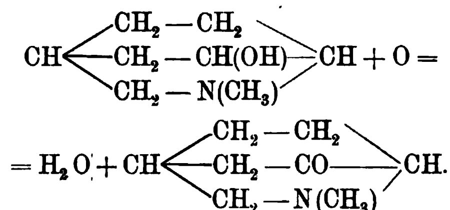


$$C_6H_6 + 3\,PbO_2 + 3\,H_2SO_4 = C_6H_4O_2 + 3\,PbSO_4 + 4\,H_2O.$$

Diese Reaktion gestaltet sich im elektrolytischen Bade zu einer kontinuirlichen, indem das an einer Bleianode in wässriger Schwefelsäure bei Stromdurchgang entstehende Bleisuperoxyd in statu nascendi zur stetigen Oxydation von Benzol zu Chinon benutzt wird. Das nach Beendigung der Operation grösstentheils in dem überschüssigen Benzol gelöste Chinon ist sehr rein. Beim Arbeiten mit Diaphragma (Kempf hält ein solches zur Darstellung von Chinon allein für nicht unbedingt erforderlich) kann man das anodisch gebildete Chinon später im Kathodenraume desselben Apparates mit Blei- oder Zinkkathoden in Hydrochinon überführen.

Während des Stromdurchganges wird das Benzol in der verdünnten Schwefelsäure durch starkes Rühren emulsionsartig vertheilt; das entstehende Chinon bleibt grösstentheils in dem überschüssigen Benzol gelöst und soll sehr rein sein. Aus anderweitigen Erfahrungen über die Chinonbildung unter ähnlichen Umständen lässt sich schliessen, dass Strom- und Stoffausbeute bei diesem Verfahren sehr mangelhaft sein dürften.

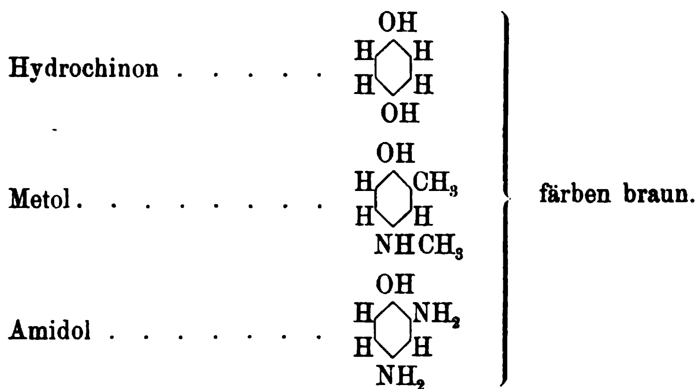
Während das D. R. P. Nr. 115517 von E. Merk die elektrolytische Reduktion des Tropinons zu Tropin und ψ-Tropin beschreibt, bezieht sich das D. R. P. Nr. 118607 (1900) derselben Firma auf den umgekehrten Vorgang, die elektrochemische Oxydation des Tropins und Pseudotropins zu Tropinon:



Unter Anwendung von Bleielektroden und eines Diaphragmas soll in alkalischer wie in saurer Lösung bei niederer Temperatur eine hohe Ausbeute erzielt werden, so dass die anodische Oxydation mit Vortheil die in den D. R. P. Nr. 89597, 117630, 117628, 117629

angegebenen Oxydationsmittel Chromsäure, Ferricyankalium, Kaliumpermanganat und Bleisuperoxyd ersetzen kann.

D. R. P. Nr. 118205 (1898) von W. Friese-Greene beschreibt ein Verfahren zum Markiren, Beschreiben und dergl. von Papier, Geweben oder ähnlichen Stoffen auf elektrolytischem Wege. Goppelsroeder hat schon 1885 ein Verfahren angegeben, wonach Papier und Gewebe mit Hülfe der Elektrolyse bedruckt werden können. Hierzu muss das Papier oder der Stoff mit einem bei seiner Zersetzung eine färbende Substanz liefernden Elektrolyten getränkt und zwischen zwei Elektroden gebracht werden, deren eine das wiederzugebende Muster enthält. Einer praktischen Verwendung steht der Umstand im Wege, dass die Elektroden unangreifbar sein, also meist aus Edelmetall bestehen müssen. Diese Schwierigkeit fällt weg, wenn sehr leicht oxydirbare Stoffe, beispielsweise solche, die als photographische Entwickler dienen, verwendet werden. Die Patentbeschreibung zählt als geeignet auf:



Phenylglycin $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ färbt blau.

Die Druckplatten bilden die Kathode, glatte Metallflächen die Anode.

Ein D. R. P. Nr. 117129 (1900) von C. F. Boehringer & Söhne führt den Titel: Aktivirung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. Es handelt sich um eine Verbesserung der anodischen Oxydationswirkung durch Zusatz von Mangansalzen zur Anodenflüssigkeit, wodurch Uebermangansäure gebildet wird, welche auf gelöste Stoffe oxydirend wirkt und an der Anode stetig sich regenerirt im Sinne des Patentanspruchs: Verfahren zur Umwandlung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff in chemisch wirksamen, darin bestehend, dass man dem Anodenelektrolyten neben der zu oxydirenden Substanz bei Gegenwart einer Sauerstoffsäure Mangansalze zufügt,

welche durch ihre Fähigkeit, den durch Elektrolyse erzeugten Sauerstoff intermediär zu binden und in der Form von chemisch reaktionsfähigem wieder abzugeben, als Sauerstoffüberträger funktioniren, so dass die elektrolytische und chemische Oxydation gleichzeitig und neben einander verläuft.

In ähnlicher Richtung liegen bereits andere Verfahren vor, so von Hermite (D. R. P. Nr. 25549), der, hauptsächlich für Bleichzwecke, elektrolytisch aus Chlormagnesiumlauge Chlorsauerstoffsäuren darstellt, die ihren Sauerstoff an den zu oxydirenden Körper abgeben, während Chlormagnesium regenerirt wird; ferner von Otto (Franz. Pat. Nr. 279194) und von Darmstädter (D. R. P. Nr. 109012 [Zeitschr. f. Elektroch. 7. 18]), welche elektrolytisch dargestellte Chromsäure auf den zu oxydirenden Körper wirken lassen, worauf die Chromverbindung wieder von neuem elektrolytisch oxydirt wird.

Die Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe hat noch keine hervorragende Bedeutung, da ein technisches Bedürfniss nach billigen Carbonsäuren nicht vorliegt, ausgenommen nach orthoständigen. Leider fehlt eine Angabe darüber, wie sich o-Nitrotoluol verhält.

Ueber die Einwirkung des Ozons auf Schwefel und schwefelhaltige Stoffe berichtet Th. Weyl in der Chem. Ztg. **25.** 292 (1901). Wenn durch kochendes Wasser, worin Schwefel aufgeschlämmt ist, ozonisirte Luft geleitet wird, so bildet sich Schwefelsäure; das nämliche ist der Fall in einer Lösung von Rhodankalium; Abscheidung von Schwefel findet nicht statt.

Thiophen, in Eisessig gelöst, wird durch Ozon nicht merklich verändert; ebenso Phenylsenföl.

Wässrige Lösungen von Thioharnstoff scheiden in der Kälte langsam, in der Wärme rasch Schwefel aus unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure; ebenso verhält sich Diphenylthioharnstoff in Essigsäure gelöst.

Dem Wesen nach ist anodische Halogenisirung der anodischen Oxydation gleichwerthig und der Bericht über elektrochemische Halogenisirung reiht sich deshalb in den über Oxydation ein. In einer Arbeit über die Elektrolyse von Halogenwasserstoffsäuren in Gegenwart von Phenol[1] (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 501—505) prüft H. Zehrlaut, ob sich durch Abstufung des Anodenpotentials die Bildung verschiedener Halogensubstitutionsprodukte des Phenols erreichen lässt.

---

1) Der thatsächliche Wortlaut des Titels: „Ueber die Elektrolyse von Phenol in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren" ist wohl auf einen Schreib- oder Druckfehler zurückzuführen. D. Ref.

Zu diesem Zwecke wurde die Zersetzungsspannungskurve von normaler Salzsäure aufgenommen und übereinstimmend der Zersetzungspunkt, jener charakteristische Chlorknick, bei 1,31 Volt gefunden. Als Zersetzungszelle diente ein U-Rohr; eine grosse Platinkathode stand einer kleinen Platinspitze als Anode gegenüber, sämmtliche Anodenpotentiale wurden gegen eine Wasserstoffnormalelektrode, die jeweilige Stromstärke je eine halbe Minute nach Stromschluss mit einem Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit $= 4{,}02 \cdot 10^{-8}$ Amp.) gemessen; um die Zeiten genau einhalten zu können, wurde mit einer halbe Minuten schlagenden Schlaguhr gearbeitet. Nach diesen einleitenden Versuchen wurde dazu übergegangen, die depolarisirende Wirkung

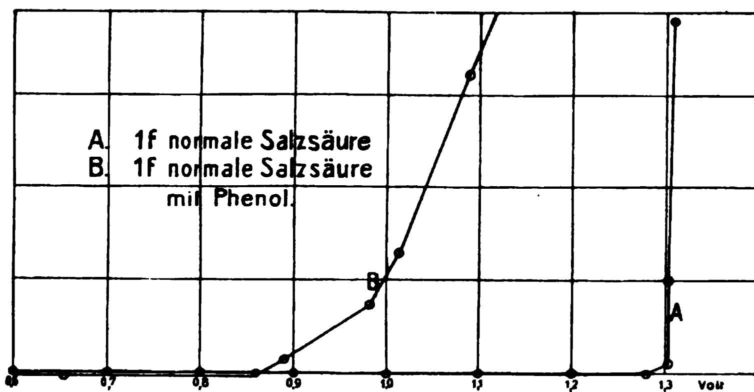


Fig. 202.

des Phenols durch Bestimmung der Zersetzungsspannungskurve festzustellen. Einfach normale Salzsäure mit 3% Phenol diente als Versuchsflüssigkeit. Die Kurve (Fig. 202) zeigt nahe bei 0,9 Volt einen ganz merkwürdigen Verlauf.

Als Ursache hierfür wurde anfangs die Depolarisation des sich entladenden Chlors von Seiten des Phenols angesehen und der Knick bei 0,862 Volt so gedeutet, dass hier sich ein Depolarisationsprodukt, aus Chlorphenolen bestehend, bilde. Es war aber dennoch die Möglichkeit offen, dass die so festgestellte Depolarisation nicht einer Chlorirung, sondern einer Oxydation des Phenols zukam, die gefundene Erniedrigung also nicht dem Chlor, sondern dem Sauerstoff entsprach.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzt und thatsächlich die Lage des Knickpunktes bei Schwefelsäure fast ganz übereinstimmend mit der bei Salzsäure gefunden, wie aus Fig. 203 und 204 zu ersehen ist.

Ausserdem zeigte das entstandene Produkt völlig gleiches Verhalten gegen Alkohol, Aether, Alkali und Säuren.

Um ganz sicher zu gehen, wurde eine andere Versuchsanordnung gewählt, welche durch Fig. 205 veranschaulicht wird.

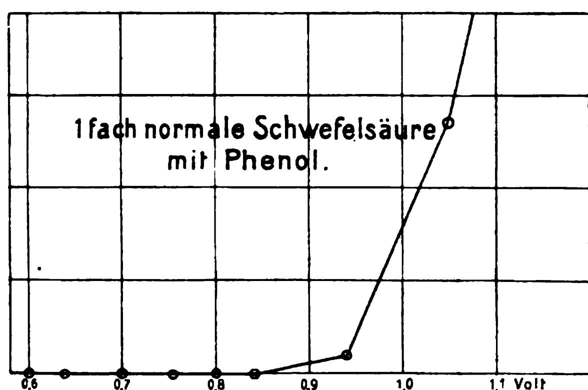


Fig. 203.

Ein Stromquelle von 220 Volt (Städtische Centrale) wurde im primären Stromkreis durch einen variablen Glühlampenwiderstand von mehreren 10000 Ohm und durch den Trog geschlossen.

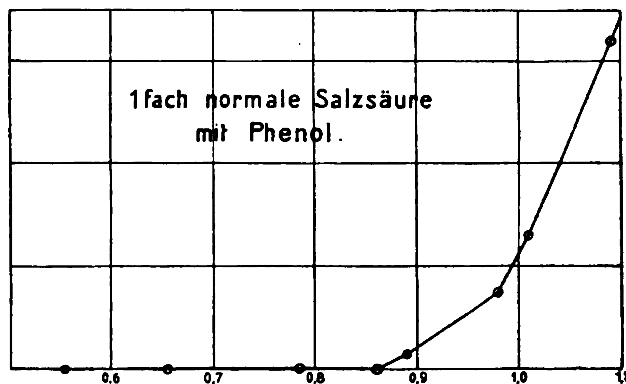


Fig. 204.

Der Glühlampenwiderstand wurde so gewählt, dass man mit Glühlampen in Abstufungen von 1375 Ohm bis zu 75 Ohm und zwischen je 75 Ohm mittels eines verschiebbaren Drahtwiderstandes reguliren konnte.

Es gelang so, das Anodenpotential während der Dauer der Versuche bis auf einige Millivolt konstant zu halten. Die Untersuchungen

wurden entsprechend den in der Kurve charakterisirten Potentialen mit 0,862 Volt begonnen und bis zu 3,5 Volt fortgesetzt.

Als Elektroden dienten Platinbleche von je 50 qcm Oberfläche, Stromdichte $3 \cdot 10^{-2}$ Amp. pro Quadratdecimeter.

Es schied sich bei jedem Versuche ein brauner, in Alkohol, Aether und Alkali leicht löslicher, in Wasser und Säuren vollständig

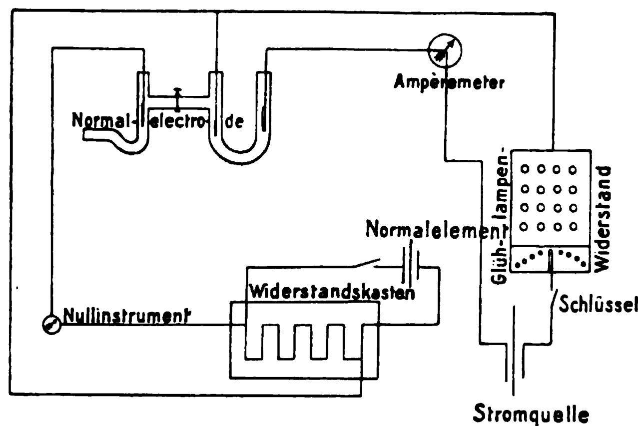


Fig. 205.

unlöslicher, amorpher Körper ab, der kein Chlor enthielt; Gasentwicklung trat selbst bei 3,5 Volt nicht ein.

Eine Chlorsubstitution des Phenols findet unter den angegebenen Bedingungen nicht statt, weil die Affinität zwischen Sauerstoff und Phenol so gross ist, dass in erhöhtem Maasse die Sauerstoff-, resp. Hydroxylentladung begünstigt wird.

Der Nachweis der leichten Oxydirbarkeit des Phenols wurde auf Grund folgender Ueberlegung geführt: Das Entladungspotential eines Ions ist für den Fall unangreifbarer Elektroden und reiner Elektrolytflüssigkeit durch die Nernst'sche Formel $\pi_1 = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$ gegeben.

In vorliegendem Falle bedeute dies eine mit Sauerstoff unter konstantem Drucke beladene platinirte Platinelektrode in normaler Schwefelsäure. Bringt man nun zu einer solchen Elektrode eine Substanz, die die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff zu absorbiren, so muss sich dies an dem Potentiale erkennen lassen, das Potential muss fallen. Der mathematische Ausdruck dieser Elektrode nun stellt sich als

$$\pi_2 = \frac{RT}{n} \ln \frac{P'}{p}$$

dar. Die Differenz beider Potentiale

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{n} \ln \left(\frac{P}{p} - \frac{P'}{p}\right) = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{P'}$$

giebt uns einen Maassstab der Oxydationsfähigkeit der betreffenden Substanz an die Hand. Zur Ausführung der Versuche diente der Apparat Fig. 206.

In ein graduirtes Gefäss *a* ist ein in eine Spitze auslaufendes Rohr *b* als Gaszufuhrrohr eingeschmolzen, *c* ist eine kleine Waschflasche, die, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, als Druckregulator wirkt. *d* ist das Einfüllrohr, *e* und *f* sind Verbindungsröhren mit dem Einfülltrichter und der Normalelektrode *g*.

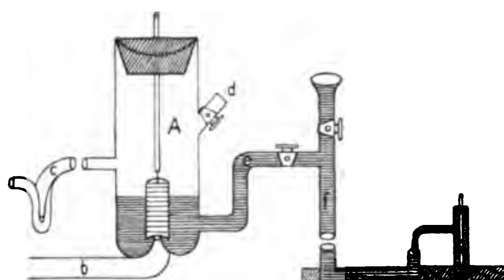


Fig. 206.

Der Elektrodenraum *A* wird von dem Einfülltrichter aus mit normaler Schwefelsäure gefüllt, sämmtliche Hähne geschlossen, und man lässt Sauerstoff in kleinen Bläschen einströmen. Man wartet, bis das Potential der Elektrode sich eingestellt hat, was in einigen Stunden erreicht ist.

Das Gefäss *c* ist mit normaler Schwefelsäure und dem betreffenden Körper gefüllt, um auf diese Weise gleichfalls mit Sauerstoff gesättigt zu werden, damit nicht durch Konzentrationsänderungen ein Schwanken des Elektrodenpotentials stattfindet. Führt man nun den Versuch in der oben geschilderten Weise bei Gegenwart von Phenol aus, so findet eine Depolarisation der Sauerstoffelektrode um 0,193 Volt, also z. B. 1,075 — 0,193 = 0,882 Volt statt.

Das Potential 0,882 Volt entspricht also demjenigen Drucke, der gerade im Stande ist, Phenol zu oxydiren. Dies Ergebniss erklärt leicht, weshalb nicht Chlorirung, sondern Oxydation des Phenols in Salzsäure eintritt.

Wenn man Phenol in Jodwasserstoffsäure löst und elektrolysirt, so kann keine Oxydation eintreten; denn das Potential, bei dem Phenol eben oxydirt wird, beträgt 0,882 Volt; bevor diese Spannung jedoch erreicht wird, scheidet sich Jod ab; eine Depolarisation unter Jodirung des Phenols findet nicht statt; die Zersetzungsspannungskurve Fig. 207 steht mit dieser Thatsache im Einklange.

In normaler Bromwasserstoffsäure gelöstes Phenol liefert bei der Elektrolyse das nämliche Oxydationsprodukt wie in Salzsäure. Wird aber die Entladung der Bromionen erleichtert, diejenige der Hydroxylionen erschwert, dadurch, dass man vierfach normale Bromwasser-

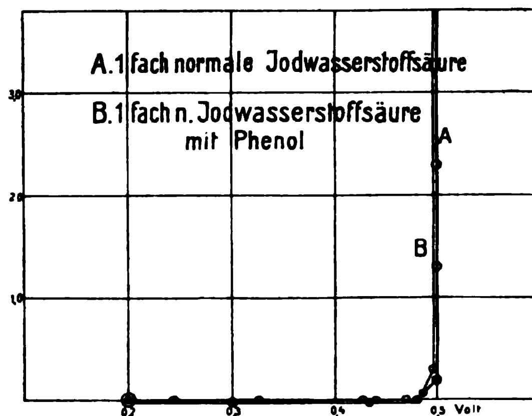


Fig. 207.

stoffsäure anwendet, so unterbleibt die Bildung des Oxydationsproduktes und es tritt Bromirung ein. Die Zersetzungsspannungskurve zeigt eine Depolarisation von 0,08 Volt (Fig. 208).

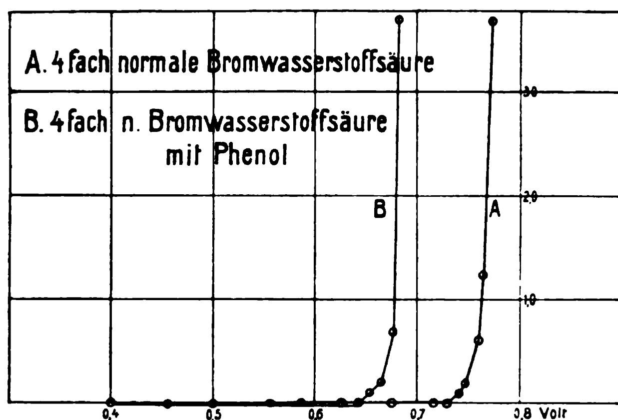
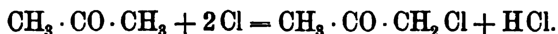


Fig. 208.

Bromirungsversuche, angestellt mit einem Anodenpotential von 0,715 Volt, lieferten jedoch keine genügende Ausbeute, um das Bromirungsprodukt zu isoliren.

In einer Arbeit über die elektrolytische Darstellung von Halogenverbindungen von Ketonen giebt A. Richard (Compt.

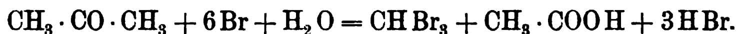
rend. **133**. 878—880 [1901]) Vorschriften für die Gewinnung von Monochlor- und Monobromaceton. Eine Lösung von Aceton in Salzsäure liefert bei der Elektrolyse zwischen unangreifbaren Elektroden Monochloraceton:



$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,Cl = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2\,Cl + HCl.$$

Hierbei ist ein Diaphragma entbehrlich, weil die kathodische Reduktionswirkung wenig zur Geltung kommt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es nöthig, mit starken Strömen bei geringer Anodenstromdichte und in konzentrirter Lösung (3 Vol. Aceton auf 2 Vol. Salzsäure) unter guter Kühlung mit Wasser zu arbeiten. Unter ähnlichen Bedingungen entsteht bei der Elektrolyse einer Mischung aus Aceton und Bromwasserstoffsäure Monobromaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2\,Br$; vortheilhaft ist in diesem Falle eine Temperatur von 35—40° und durchaus nothwendig die Trennung von Kathoden- und Anodenflüssigkeit durch eine Thonzelle.

Bei Gelegenheit ihrer Untersuchung über die elektrolytische Darstellung des Jodoforms machten K. Elbs und A. Herz auch einen Versuch, Alkohol in Bromoform überzuführen, erhielten aber unter den gewählten Bedingungen keine fassbare Menge davon (Zeitschr. f. Elektroch. **4**. 113). P. Coughlin berichtet nun (Am. Chem. Journ. **27**. 63—68), dass er aus Alkohol geringe Mengen, aus Aceton dagegen quantitative Ausbeute an Bromoform erhalten habe im Sinne der Gleichung:



$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 6\,Br + H_2O = CHBr_3 + CH_3 \cdot COOH + 3\,HBr.$$

Die einzuhaltenden Versuchsbedingungen sind: Elektrolyt: 75 ccm Wasser, 25 g Bromkalium, 10 ccm Aceton; Stromdichte an der Anode 3,8 Amp. auf 1 qdm; Temperatur 25°.

3. Anderweitige Verwendungen des elektrischen Stromes auf dem Gebiete der organischen Chemie.

E. Votoček hat gemeinsam mit J. Sebor seine Untersuchungen über die elektrolytische Modifikation der Sandmeyer-Gattermann'schen Methode, worüber er bereits früher berichtet hat (Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 43; dieses Jahrb. **6**. 386), fortgeführt. Die Ersetzung der diazotirten Amidogruppe durch Chlor oder Brom gelingt sehr gut bei Nitroaminen, wenn man die Diazosalze zwischen Kupferelektroden elektrolysirt. Die Substitution der Amidogruppe durch Fluor liess sich dagegen auf diesem Wege nicht erreichen. Auch die Einführung von Chlor oder Brom für die Amidogruppe im α-Naphthylamin, p-Aminophenol und Phenylendiamin macht

Schwierigkeiten. Ein Referat des tschechischen Originals findet sich Chem. Ztg., Rep. **25**. 190 [1901].

Ueber pyrogenetische Reaktionen mittels des elektrischen Stromes macht W. Löb (Ber. **34**. 915—918 [1901]) eine vorläufige Mittheilung. Buff und Hofmann haben schon vor 40 Jahren (Ann. **113**. 129 [1860]) die Wirkung des Flammenbogens, sowie elektrisch glühender Drähte aus Platin und Eisen auf einige Gase und Dämpfe untersucht; später hat Lepsius (Ber. **23**. 1418, 1637, 1642 [1890]) den Kohlenlichtbogen zur Zersetzung von Gasen und von flüssigem Wasser benutzt, und Bredig (Zeitschr. f. Elektroch. **4**. 514) hat denselben auch auf einige flüssige Kohlenstoffverbindungen einwirken lassen.

Nach Löb sind die Ergebnisse mit dem Kohlenlichtbogen nahezu unabhängig davon, ob man den Lichtbogen in der zu untersuchenden Flüssigkeit oder in ihrem Dampf erzeugt.

Methylalkohol liefert neben Ameisensäure rund 39 % Methan, 45 % Wasserstoff, geringe Mengen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Acetylen.

Eisessig giebt etwa 35 % Kohlenoxyd, 26 % Wasserstoff, 15 % Kohlensäure, 12 % gesättigte und 7 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Benzol und Naphtalin liefern unter starker Verkohlung fast nur Wasserstoff.

Ein durch den Strom auf Kirschrothgluth erhaltener Eisendraht liefert im Dampf von

Methylalkohol: neben Ameisensäure und Trioxymethylen 72 % Wasserstoff, 20 % Kohlenoxyd, 6,5 % Methan.

Benzol: hauptsächlich Diphenyl.

Anilin: Ammoniak, Diphenylamin und Carbazol.

Nitrobenzol: reichlich Stickoxyd.

Bei Weiterführung dieser Versuche (Pyrogene Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen Stromes, Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 903—921) gewann Löb die Ueberzeugung, es sei zur Schaffung einer allgemeinen Methode durchaus zweckmässiger, den Lichtbogen durch Widerstände, wie Kohlenfäden oder Metalldrähte, zu ersetzen. Es gelang so, eine bequeme Versuchsanordnung, welche die Beobachtung und Regulirung aller maassgebenden Bedingungen in einfacher Weise gestattet, herzustellen. Den benutzten Apparat veranschaulicht Fig. 209. Der Rundkolben *A* von etwa $^3/_4$ l Inhalt ist durch den dreifach durchbohrten Korkpfropfen *B* verschlossen. Die zwei seitlichen Durchbohrungen dienen der Stromzuführung. Zu dem Zwecke werden in 7 cm langen Glasröhrchen *C* kurze, starke,

zu Haken gebogene Platindrähte eingeschmolzen und so in die Durchbohrungen eingesetzt, dass die Glasröhrchen mindestens 4 cm in das Innere des Kolbens hineinragen. Das ist nothwendig, um die Einwirkung der Hitze von den Korkpfropfen fern zu halten. Wenn die vorliegende Aufgabe die Vermeidung von Kork- oder Gummipfropfen nothwendig macht, so ersetzt man sie durch einen eingeschliffenen Glaspfropfen, in welchen die Röhrchen C eingeschmolzen sind und das Kühlerrohr eingeschliffen ist. An die Platinhaken wird der Glühdraht D durch Einhängen oder Umwickeln befestigt. Quecksilber vermittelt die Stromzufuhr. Die mittlere Durchbohrung nimmt einen Schlangenkühler G auf, der an seinem oberen Ende durch ein zweifach rechtwinklig gebogenes Rohr mit Waschflaschen (in der Zeichnung ist nur eine — E — angegeben) in Verbindung steht, die schliesslich zu dem Gasrecipienten F — einer mit destillirtem Wasser gefüllten Flasche von 4 l Inhalt, die mit einer zweiten, ebenso grossen kommunizirt — führen. Alle Gefässe, mit Ausnahme der unmittelbar vor dem Recipienten befindlichen Waschflasche, werden vor den bei Ausschluss von Wasser angestellten Versuchen unter Durchleiten von trockner Luft über der freien Flamme und

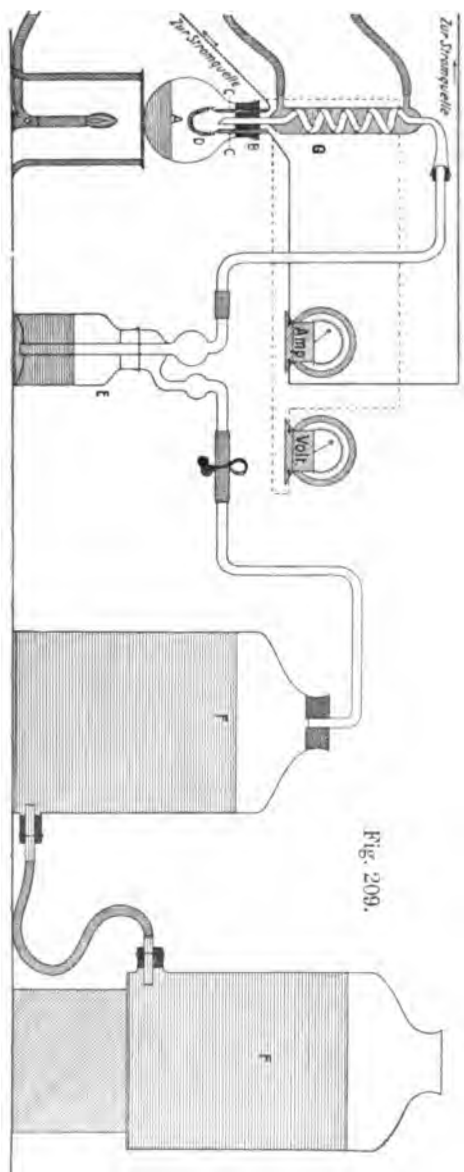


Fig. 209.

dann einige Stunden im Luftbade bei 120° getrocknet und mit Chlorcalciumröhrchen verschlossen der Abkühlung überlassen. Der Boden der letzten Waschflasche ist mit Quecksilber so weit bedeckt, dass das Gaszuführungsrohr in dasselbe eintaucht, wodurch ein sicherer Abschluss der Feuchtigkeit gegen die Apparatur erreicht wird. Bei der in einzelnen Fällen nothwendigen Füllung der letzten Waschflasche mit einer Silbernitratlösung kann natürlich Quecksilber nicht benutzt werden. Als Stromquelle diente meist Wechselstrom von 110 Volt unter Einschaltung von Regulirwiderständen, manchmal auch von einer Akkumulatorenbatterie gelieferter Gleichstrom.

Die Funktion der Glühdrähte kann in zwei Richtungen für den Reaktionsverlauf von maassgebendem Einfluss sein, einmal durch ihre Temperatur, dann auch durch die Wirkung ihres Materials. Eine eigenthümliche Erscheinung hob bei der Zersetzung des Chloroforms und anderer Chlorkohlenwasserstoffe den letzteren Einfluss auf und machte eine einfache und genaue Bestimmung der Reaktionstemperatur unmöglich. Welches Metall auch angewandt wurde, im Augenblick des Stromschlusses und Erglühens des Drahtes legte sich stets eine dünne, harte und glänzende Kohlenschicht auf das Metall nieder, welche, der Menge nach so gering, dass sie als Zeichen theilweiser, völliger Zersetzung keine Bedeutung für die quantitativen Resultate besitzen konnte, doch aus den Metalldrähten völlige Kohlendrähte herstellte. Nach Abbruch des Versuches war der Draht von einem ganz harten und dichten Kohlenrohr überzogen, welches so fest das Metall einschloss, dass es nur durch Pressen mit der Kneifzange in spröden Stücken abgesprengt werden konnte. Es schied mithin der katalytische Einfluss der Metalle aus. Eisen-, Nickel-, Platin- und Platiniridiumdrähte gaben bei gleicher Glühtemperatur dieselben Resultate. Hauptsächlich kamen zur Anwendung Nickel-, Platin- und Platiniridiumdrähte, da durch den Gebrauch im Versuch die Metalle brüchig werden und das Eisen am meisten zum Durchbrechen neigt.

Die Temperatur der Drähte wurde aus ihrem Widerstand zu ermitteln versucht. Jedoch war bei den Versuchen während der Reaktion einerseits seine genaue Bestimmung mit Schwierigkeiten verbunden — der Widerstand wurde nach dem Ohm'schen Gesetz aus den Angaben eines Präzisions-Ampèremeters und -Voltmeters berechnet —, dann aber übt die Kohlenabscheidung auf die Wärmeleitung der Umgebung des Drahtes und auch wohl auf seinen Temperaturkoëffizienten grosse und ohne weiteres nicht abzuschätzende Einflüsse aus. Schliesslich ist nach der Abscheidung der Kohle die

eigentliche Reaktionstemperatur jedenfalls beträchtlich niedriger als die des Glühdrahtes. Aus diesem Grunde wohl vergrössert sich der Kohlenüberzug nach seiner ursprünglichen Bildung fast gar nicht im weiteren Verlauf des Versuches.

Ueber die angewandten Glühdrähte geben die folgenden Tabellen Auskunft. Alle Messungen sind in Luft angestellt.

Tabelle I.

Eisendraht. Durchmesser etwa 0,2 mm. Widerstand eines Meters bei 0° 2,59 Ohm.

Amp.	Volt	Drahtlänge cm	Widerstand Ohm	Widerstand pro Meter Ohm	Temperatur Grad	Bemerkungen
2,05	3,2	52	1,56	2,97	35	—
2,56	9,2	52	3,67	7,04	380	—
3,15	19,6	52	6,22	11,94	800	Helle Rothgluth
3	6,4	25	2,13	8,52	510	—
3,4	10,18	25	2,99	11,96	800	Helle Rothgluth
3,5	15,0	25	4,28	17,12	1200	Helle Gelbgluth
3,55	19,0	25	5,35	21,40	1600	Weissgluth, Draht schmilzt durch

Die Temperatur wurde aus der Formel berechnet:

$$t = \frac{W_t - W_0}{0{,}0045 \cdot W_0},$$

wobei zu bemerken ist, dass bis etwa 860° der Temperaturkoëffizient um den benutzten Mittelwerth schwankt, bei höheren Temperaturen aber nach den vorhandenen Messungen so stark variirt, dass die Temperaturwerthe auch für den Glühdraht selbst mit sehr grossen Fehlern behaftet sein können.

Tabelle II.

Nickeldraht. Durchmesser etwa 0,2 mm. Widerstand eines Meters bei 0° 3,17 Ohm.

Amp.	Volt	Drahtlänge cm	Widerstand Ohm	Widerstand pro Meter Ohm	Temperatur Grad	Bemerkungen
1,95	1,6	11,4	0,8	7,04	340	—
3,1	3,6	11,4	1,16	10,21	620	Rothgluth beginnt
4,58	7	11,4	1,53	13,46	900	Helle Rothgluth
2,4	1,2	6,3	0,5	8,0	420	—
4,1	3,4	6,3	0,83	13,28	880	Rothgluth
4,9	4,5	6,3	0,92	14,72	1000	Gelbgluth
1,88	0,6	3,5	0,32	9,12	520	—
4,3	2,1	3,5	0,50	14,25	970	Helle Rothgluth

Die Temperaturen sind aus der Formel berechnet:

$$t = \frac{W_t - W_0}{0{,}0036 \cdot W_0}.$$

Tabelle III.

Platindraht. Durchmesser etwa 0,25 mm. Widerstand eines Meters bei 0° 1,77 Ohm.

Amp.	Volt	Draht-länge cm	Wider-stand Ohm	Widerstand pro Meter Ohm	Temperatur Grad	Bemerkungen
1,01	0,77	20	0,76	3,80	350	—
2,18	2,29	20	1,05	5,25	600	—
3,16	4,36	20	1,37	6,75	850	Rothgluth
3,5	5,32	20	1,52	7,60	1000	Gelbgluth

Die Temperaturen sind nach der Formel berechnet:

$$t = \frac{W_t - W_0}{0{,}0033 \cdot W_0}.$$

Tabelle IV.

Platin-Iridiumdraht (20 % Ir). Durchmesser 0,16 mm. Widerstand eines Meters bei 0° 187 Ohm.

Amp.	Volt	Draht länge cm	Wider-stande Ohm	Widerstand pro Meter Ohm	Temperatur Grad	Bemerkungen
2,01	5,85	11	2,90	26,5	400	—
2,65	10,5	11	3,96	36	880	Rothgluth

Die Temperaturen sind nach der Formel berechnet:

$$t = \frac{W_t - W_0}{0{,}00105 \cdot W_0}.$$

Bei den weiter unten beschriebenen Zersetzungen wiederholte sich meist die Zusammensetzung der Dämpfe; daher konnte man bei Einstellung derselben Widerstände im Stromkreis und Benutzung gleicher Glühdrähte auch gleiche Temperaturen annehmen. Dieselben ändern sich aber, wenn die Natur der Dämpfe wechselt, auch für gleiche Widerstände im Stromkreis in ganz beträchtlicher Weise, da das Wärmeleitungsvermögen der Umgebung der Glühdrähte von grösster Bedeutung für die Temperatur ist.

Es treten hier also dieselben Erscheinungen ein, die Grove bei Gasen beobachtet hat, dass ein Draht, der an der Luft durch den Strom zur Weissgluth gebracht ist, bei Ersatz der Luft durch Wasserstoff überhaupt zu leuchten aufhört.

Zur oberflächlichen Orientirung über die hierher gehörenden experimentellen Erscheinungen dienen die folgenden Tabellen, welche einige Versuche unter Verwendung eines Nickeldrahtes von den angegebenen Dimensionen bei 7 cm Länge wiedergeben. Die Versuche sind einmal mit verschiedenen Dämpfen unterhalb ihrer Zersetzungstemperaturen, dann oberhalb derselben angestellt, so dass einerseits

Tabelle V.

Kolbeninhalt	Intensität	Spannung	Widerstand	Widerstand pro Meter	Temperatur Grad
Luft	4,77	3,35	0,702	10,03	601
Kaltes Wasser . . . . . Draht in Luft	4,75	3,35	0,705	10,07	604
Siedendes Wasser . . . . Draht im Dampf	4,81	3,25	0,676	9,65	567
Siedendes Wasser und Anilin. Draht in der Mischung ihrer Dämpfe	4,82	3,11	0,645	9,21	529

In dieser Versuchsreihe tritt keine Zersetzung ein.

Tabelle VI.

Kolbeninhalt	Intensität	Spannung	Widerstand	Widerstand pro Meter	Temperatur Grad
Luft	7,0	7,05	1,007	14,4	984
Kaltes Wasser . . . . . Draht in Luft	7,0	7,05	1,007	14,4	984
Siedendes Wasser . . . . Draht im Dampf	7,1	6,9	0,972	13,88	938
Siedendes Wasser und Anilin. Draht in der Mischung ihrer Dämpfe	7,35	6,46	0,879	12,6	826

In dieser Versuchsreihe tritt nur Zersetzung des Anilins ein.

Tabelle VII.

Kolbeninhalt	Intensität	Spannung	Widerstand	Widerstand pro Meter	Temperatur Grad
Draht in Luft	6,25	5,12	0,819	11,7	747
Draht in Chloroformdämpfen	6,4	4,8	0,750	10,7	659
Ausbildung des Kohlenüber-	6,4	4,9	0,766	10,9	677
überzuges. — In Intervallen	6,4	4,6	0,719	10,3	624
von 5 Minuten abgelesen.	6,5	4,62	0,711	10,2	616

Das Chloroform wird stark zersetzt.

die Wirkung der Wärmeleitung, andererseits dieselbe im Verein mit dem Einfluss der Wärme produzirenden oder konsumirenden chemischen Reaktion zu Tage tritt. Während der zusammengehörigen Versuche blieb die Schaltung im ganzen Stromkreis natürlich unverändert.

Ein Vergleich der angegebenen Werthe zeigt, dass der Widerstand und die Temperatur des Glühdrahtes in Anilin-Wasserdämpfen um etwa 4,5, bezw. 5,2% gegen den Widerstand und die Temperatur des Drahtes in reinen Wasserdämpfen abnimmt, solange das Anilin nicht zersetzt wird. Tritt die Zersetzung ein, so ist der entsprechende Betrag auf etwa 9,5, bezw. 11,9% gestiegen.

Die Abnahme von Widerstand und Temperatur des Drahtes bei Ersatz der Luft durch Chloroformdämpfe, die zersetzt werden, beträgt etwa 10,3, bezw. 13%.

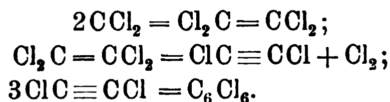
1. Pyrogenetische Zersetzung von Chloroform. Unterwirft man reines, trockenes Chloroform in der mitgetheilten Anordnung der Einwirkung hoher Temperatur, so tritt stürmische Zersetzung ein, welche unter Abspaltung von Salzsäure zur Bildung von Perchloräthylen, Perchloräthan und Perchlorbenzol neben ganz geringer Verkohlung führt. Dieselben Zersetzungsprodukte haben bereits Ramsay und Young (Lieb. Jahresber. **1886**. 628) beim Durchleiten von Chloroformdämpfen durch ein glühendes, mit Asbest gefülltes Rohr enthalten. Besson (Bull. Soc. Chim. **9**. 175 [1893]) beobachtete, wenn dem Chloroform etwas Jod zugesetzt war, ausser den erwähnten Produkten noch Tetrachlorkohlenstoff, Pentachloräthan und ein Oel von der Zusammensetzung C_4Cl_6.

Zur Erklärung der Vorgänge nimmt Löb an, dass als primäres versetzungsprodukt das unbeständige Dichlormethylen entsteht:



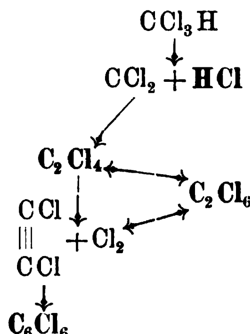
$$CHCl_3 = CCl_2 + HCl;$$

dessen Polymerisationsprodukt Perchloräthylen zerfällt grossentheils in Dichloracetylen und Chlor und schliesslich polymerisirt sich das Dichloracetylen zu Hexachlorbenzol:



$$2CCl_2 = Cl_2C = CCl_2;$$
$$Cl_2C = CCl_2 = ClC \equiv CCl + Cl_2;$$
$$3ClC \equiv CCl = C_6Cl_6.$$

Aus allen diesen Thatsachen und den daraus abgeleiteten Beziehungen ergiebt sich bei Annahme einer primären Dissociation in Dichlormethylen und Salzsäure das folgende Bild der pyrogenetischen Zersetzung des Chloroforms, welches, ohne Anspruch auf vollständig bewiesene Richtigkeit machen zu können, einen genügenden Ausdruck für alle beobachteten Erscheinungen bietet:



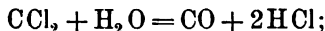
Die Pfeile deuten die Richtung und die mögliche Umkehrbarkeit der Reaktion an; die beständigen Endprodukte sind fett gedruckt.

Für die zwischenliegende Bildung von Dichlormethylen, welches in keinem Falle unmittelbar nachgewiesen werden konnte, sprechen die Beobachtungen bei der pyrogenen Zersetzung von Chloroform in Gegenwart von Wasser und von Anilin. Arbeitet man mit trockenem Chloroform, so polymerisirt sich im wesentlichen das Dichlormethylen zu Tetrachloräthylen:

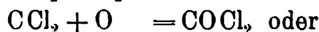


$$2CCl_2 = Cl_2C = CCl_2.$$

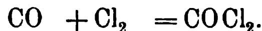
Bei Gegenwart von Wasser tritt daneben reichliche Bildung von Kohlenoxyd und auch von Kohlenoxychlorid auf:



$$CCl_2 + H_2O = CO + 2HCl;$$



$$CCl_2 + O = COCl_2 \text{ oder}$$



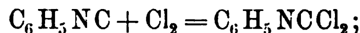
$$CO + Cl_2 = COCl_2.$$

Ist Anilin zugegen, so spielt sich in erster Linie der Vorgang ab:

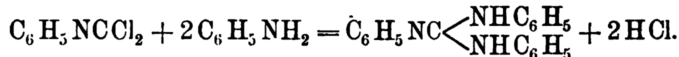


$$CCl_2 + H_2N \cdot C_6H_5 = CN \cdot C_6H_5 + 2HCl.$$

Das Phenylisocyanid nimmt sofort Chlor auf, das aus der stets nebenher gehenden Umsetzung $3C_2Cl_4 = C_6Cl_6 + 3Cl_2$ stammt, und tritt dann mit überschüssigem Anilin zu Triphenylguanidin zusammen:



$$C_6H_5NC + Cl_2 = C_6H_5NCCl_2;$$



$$C_6H_5NCCl_2 + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5NC{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} + 2HCl.$$

Tabelle VIII veranschaulicht die Ergebnisse bei reinem Chloroform.

2. Tetrachlorkohlenstoff, für sich der pyrogenetischen Zersetzung unterworfen, spaltet massenhaft Chlor ab, dem geringe Mengen Kohlenoxyd (die Gase wurden durch Wasser geleitet) beigemengt sind. Im Kolben bleibt Perchloräthylen, bereits von Regnault (Lieb. Ann. **33**. 333) und Kolbe (Lieb. Ann. **54**. 147) beim Durchleiten von Tetrachlorkohlenstoff durch ein glühendes Rohr beobachtet, und Perchlorbenzol; Perchloräthan entsteht nur in geringen

Tabelle VIII.

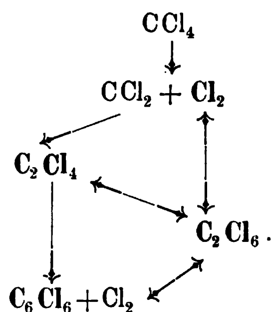
Nr.	Angewandtes Chloroform Gramm	Zurückgewonnene Menge Gramm	Ausbeute an $CHCl_3$ Gramm	C_2Cl_4 Gramm	C_2Cl_6 Gramm	C_6Cl_6 Gramm	CO ccm	Dauer des Versuchs Stunden	Glühdraht cm	Intensität Amp.	Spannung Volt	Temperatur Grad
1	120	81	45	17	11	8	—	1,5	Fe 25	3,5	12,0	950
2	50	29	0	16	6	5	34	1	Pt 10	3,2	2,2	850
3	35	28	—	—	—	—	51	1	Pt 10	3,2	2,2	850
4	45,5	—	—	—	—	—	33,8	1	Ni 11,4	4,58	7,0	900
5	47	30	14	9	3	3,5	18	0,5	Pt 9	3,0	2,0	850
6	54	—	—	—	—	—	70,3	1,5	Pt 9	3,1	2,1	850
7	56	—	—	—	—	—	33,3	0,6	Pt-Ir 11	2,65	10,5	880
8	68	—	4	18	6	6	47	0,8	Pt-Ir 11	2,65	10,5	880
9	47	—	—	—	—	—	83,7	1,2	Pt-Ir 11	2,65	10,5	880
10	50	—	—	—	—	—	23	0,25	Pt-Ir 11	2,65	10,5	880

Mengen, wie erklärlich bei seinem leichten Zerfall in Chlor und Perchloräthylen.

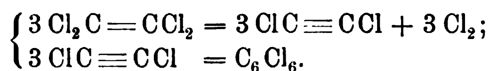
Bei Gegenwart von Wasser liefert die pyrogenetische Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs grosse Mengen Chlor und reichlich Kohlenoxyd, ausserdem Phosgen.

Zusatz von Anilin führt auch hier zum Triphenylguanidin neben theilweiser Verharzung.

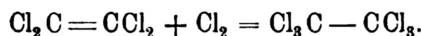
Das Schema der Tetrachlorkohlenstoffzersetzung kann in folgender Weise formulirt werden:



3. Perchloräthylen liefert unter reichlicher Entwicklung von Chlor und geringfügiger von Kohlenoxyd als Hauptprodukt Hexa chlorbenzol, als Nebenprodukt Hexachloräthan:



$$\begin{cases} 3\,Cl_2C = CCl_2 = 3\,ClC \equiv CCl + 3\,Cl_2; \\ 3\,ClC \equiv CCl \quad = C_6Cl_6. \end{cases}$$



$$Cl_2C = CCl_2 + Cl_2 = Cl_3C - CCl_3.$$

Eine Dissociation des Tetrachloräthylens in Dichlormethylen



$$Cl_2C{=}CCl_2 = 2\,CCl_2$$

findet also nicht statt, da dieses mit Wasser Kohlenoxyd oder Ameisensäure hätte geben müssen.

A. Kühne macht zu dieser Veröffentlichung die Bemerkung (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 985), dass er ähnliche Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff schon früher ausgeführt und W. Löb davon Mittheilung gemacht habe; eine Erwiderung von Löb schliesst sich unmittelbar an (Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 986).

4. Verwendung der Elektricität in der Zuckerfabrikation, in den Gährungsgewerben und bei der Reinigung und Aufarbeitung organischer Rohprodukte.

In einem Vortrage auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Zuckertechniker über die Elektricität in der Zuckerindustrie sprach S. Duffner auch über die Elektrolyse in der Zuckerindustrie (Centralbl. f. d. Zuckerind. **9**. 947—948 [1901]). Nach seinen Angaben haben sämmtliche bisher bekannten Verfahren Fiasko gemacht. Das Say-Gramme'sche Verfahren ist in den meisten Fabriken, in denen es eingeführt war, wieder eingestellt worden, und die Fabriken, welche noch damit arbeiten sollen, hüllten sich den Anfragen des Verf. gegenüber in tiefes Schweigen. Der Grund des Misserfolges liegt darin, dass das Verfahren zu theuer ist. Letzteres ist auch bei dem Lavallay'schen Verfahren der Fall, das aber im Grossen noch nicht durchgeführt ist. Das Palm'sche Verfahren scheint überhaupt noch nicht versucht zu sein. — Das Einzige, worin die Elektrolyse der Zuckerindustrie wirklich von Nutzen ist und wo sie auch in mehreren Fabriken angewendet wird, ist die elektrolytische Verzinkung der Eisentheile, die mit reinem Zucker in Berührung kommen sollen. Aus der sich dem Vortrag anschliessenden Diskussion geht hervor, dass der Verf. mit seinen skeptischen Ansichten über die Brauchbarkeit der elektrolytischen Verfahren in der Zuckerindustrie durchaus nicht allein steht.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Reinigung von Zuckersäften beschreibt das D. R. P. Nr. 115630 (1900) von H. Palm (Michalecki u. Co.). Durch Anwendung flüssiger Kathoden aus Quecksilber oder leicht schmelzbaren Legirungen soll eine weitergehende Reinigung der Säfte erzielt werden, als nach dem bekannten Verfahren von Schollmayer und Dammeyer (Jahrb. d. Elektroch. **3**. 323). Bei diesem werden wesentlich organische Nichtzuckerstoffe entfernt, während der Gehalt an Alkalisalzen ungeändert bleibt; auf

dem Wege des neuen Patentes aber legirt sich ein Theil des Alkalimetalles mit dem Kathodenmetall und wird so entfernt, womit zugleich der Vortheil eintritt, dass man die Alkalität des Saftes auf einem günstigen Betrage halten kann durch Regulirung der Stromdichte an der Kathode. Gerade darauf ist besonderer Werth zu legen, weil bei stärker werdender Alkalität anfänglich ausgeschiedene Verunreinigungen wieder in Lösung gehen. Nöthigenfalls filtrirt man von den Ausscheidungen ab und neutralisirt während der Elektrolyse durch Zusatz schwacher Säuren, sobald eine Erhöhung des Reinheitsgrades um 6—7% erreicht ist; man erzielt dann bei Fortsetzung der Elektrolyse eine weitere Reinigung um 6—7%. Flüssige Kathoden erfordern eine wagerechte Anordnung des Apparates mit über den Kathoden hängenden Anoden; es muss deshalb durch Rührer mit drehender oder hin- und hergehender Bewegung, welche das Kathodenmetall durchschneiden, für eine schlammfreie Elektrodenoberfläche gesorgt werden; die Anoden bestehen aus reihenweise aufgehängten eisernen Stäben oder Blechstreifen.

Einen etwas anderen Weg zur Reinigung von Zuckersäften schlägt das D. R. P. Nr. 111324 (1898) von A. Baudry in Kiew und P. Charitonenko in Sumy ein. Die Säfte werden mit schwefliger Säure neutralisirt, vom ungelösten schwefligsauren Kalk abfiltrirt und dann der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt in Bädern, welche durch zwei poröse Scheidewände in drei Kammern abgetheilt sind. Die Elektroden sitzen auf einer sich langsam drehenden Achse; als Anodenmetall dient Zink, Zinn, Aluminium, Blei, Eisen oder Nickel; die Kathoden müssen gegenüber alkalischen Lösungen unangreifbar sein. Es wird in der Wärme derart elektrolysirt, dass die mittlere, grosse Kammer, welche die Anode enthält, mit dem Zuckersaft, die beiden seitlichen Kammern, welche die Kathoden enthalten, mit Wasser gefüllt sind. Nach einiger Zeit wird die Anodenflüssigkeit abgezogen, zur Syrupdicke eingedampft, mit etwas Kalk oder Baryt versetzt, mit schwefliger Säure neutralisirt und wiederum, diesmal im Kathodenraum, der Elektrolyse unterworfen. Während bei der ersten Elektrolyse die basischen Verunreinigungen durch Ueberführung in die Kathodenabtheilungen entfernt worden sind, werden jetzt die sauren Verunreinigungen durch Auswanderung in den Anodenraum entfernt und gleichzeitig der Saft durch die entstehende hydroschweflige Säure kräftig gebleicht. Man erhält auf diese Weise einen reinen, farblosen Syrup.

Nachdem J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin im D. R. P. Nr. 112120 (1898) ein Verfahren zur Reinigung von Zucker-

säften mit Hülfe der Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes beschrieben haben (dieses Jahrb. 7. 501), ist ihnen nunmehr ein ganz ähnliches Verfahren zur Reinigung von Spiritus mittels unlöslicher Manganate und des elektrischen Stromes durch das D. R. P. Nr. 116693 (1900) geschützt worden. Es sollen hiernach die unlöslichen Manganate, z. B. Calciummanganat, bei gleichzeitiger Mitwirkung des elektrischen Stromes „bis zur Erreichung des neutralen Zustandes" derart in Reaktion auf die Phlegmen treten, dass sie eine sehr energische Oxydation (wovon?) hervorrufen, während der frei werdende Wasserstoff die Aldehyde reduzirt; der Geschmack wird gleichzeitig verbessert. Man elektrolysirt ohne Anwendung von Diaphragmen. Die Elektroden bestehen beispielsweise aus Zink. Während der Dauer der elektrolytischen Behandlung (10—20 Minuten) werden die Manganate durch Rühren in der Flüssigkeit schwebend erhalten.

In ähnlicher Weise behandelt dieselbe Firma alkoholische Getränke aller Art mit Manganaten und dem elektrischen Strome (D. R. P. Nr. 118048 vom 29. Juni 1900), wodurch eine schnelle und vollständige Abklärung, Befreiung von allen Schmarotzernährstoffen und grössere Haltbarkeit erzielt werden soll, während angeblich ohne diese Misshandlung die Gährungsprodukte durch Berührung mit der Luft oder durch Einwirkung des Lichtes unwillkommene Aenderungen erleiden. Zu der Würze werden unlösliche Manganate in Mengen von 20—100 g auf ein Hektoliter zugesetzt und während 5—10 Minuten Strom von 1—5 Amp./qm hindurchgeleitet.

Es ist nicht möglich, im Rahmen einer Besprechung eine solche Summe von wunderlichen Behauptungen zu widerlegen.

Der Inhalt des Engl. Pat. Nr. 3313 (1901) der Société Mangano-Electrique pour la Purification des Eaux et des Boissons deckt sich im Wesentlichen mit den beiden D. R. P. Nr. 116693 (1900) und Nr. 118048 (1900) von Lavollay und Bourgoin.

Wenn man nach Otto (Engl. Pat. Nr. 4676 [1900]) Ozon auf Petroleum einwirken lässt, so erhält man ein sehr stark oxydirend wirkendes, dunkel gefärbtes Produkt, das vielseitiger Anwendung fähig ist, z. B. zur Vertilgung der Parasiten des Weinstockes und anderer Nutzpflanzen, zum Bleichen, Desinfiziren, zur Behandlung mancher Hautkrankheiten u. dergl. mehr.

Nach dem Am. Pat. Nr. 672743 (1901) verwandelt Ramage animalische, vegetabilische und andere nicht trocknende Oele derart in trocknende, dass er ihnen kleine Mengen von

Sauerstoffüberträgern, z. B. Platinmohr, zusetzt und dann unter Erwärmung Ozon durchleitet. Ob die katalytische Wirkung von Platinmohr unter Oelen erhalten bleibt, erscheint sehr zweifelhaft.

W. Mac A. Johnson (Electr. World **37**. 705 [1901]) will die bleichende Wirkung des Chlors auf die Weise zur Entfernung von Tintenflecken aus Papier benutzen, dass er das angefeuchtete Papier mit der beschriebenen Seite nach oben auf eine mit einem



Fig. 210.

Löschblatt bedeckte Kathodenplatte legt; das Löschblatt ist mit irgend einer an der Anode Chlor entwickelnden Lösung getränkt; der Tintenfleck wird durch Berührung mit der Anode bei etwa 2 Volt und 0,2 Amp. im Stromkreis rasch völlig ausgebleicht.

Eine kleine Schrift: Die Torfkohlenfabrikation auf elektrischem Wege nach den Patenten von P. Jebsen in Dale i. Br., Norwegen, legt zunächst die volkswirthschaftlichen Vortheile einer günstigen Torfverwerthung dar und beschreibt dann die Grundlagen und Ergebnisse des Verfahrens. Der Torf wird durch Pressen geformt und entwässert, hierauf bis zu einem Wassergehalte von 20 % getrocknet und dann der Destillation in elektrisch von innen geheizten Retorten unterworfen, wodurch man ein brauchbares Heizgas, einen mit Vortheil auf Paraffin, Gasöl, Ammoniumsulfat und Methylalkohol

verarbeitbaren Torftheer sammt Theerwasser und eine sehr reine Torfkohle erhält, die je nach der Behandlung als Ersatz für Holzkohle oder Steinkohle Verwendung finden kann. Die Abbildung Fig. 210 veranschaulicht einen Theil der Fabrikanlage in Stangfjorden. Die elektrische Anlage stammt von der Elektricitätsgesellschaft vorm. Schuckert & Co., enthält 5 Dynamos von zusammen 400 Kw. und 5 Turbinen von je 128 PS. zu deren Antrieb. Eine weitere Turbine dient dem mechanischen Kraftbetrieb. 12 Retorten sammt Zubehör verarbeiten während 210 Tagen im Jahr täglich 1000 Centner lufttrockenen Torf.

Deutsche Patente.

A. Baudry u. P. Charitonenko, Reinigung von Zuckersäften. Nr. 111324 von 1898.

H. Palm (Michalecki u. Co.), Reinigung von Zuckersäften. Nr. 115630 von 1900.

W. Löb, Farbstoffe. Nr. 116336 von 1899.

J. H. Lavollay u. G. E. Bourgoin, Reinigung von Spiritus. Nr. 116693 von 1900.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Amine aus Nitrokörpern. Nr. 116942 von 1899.

C. F. Boehringer u. Söhne, Amine aus Nitrokörpern. Nr. 117007 von 1900.

Farbenfabriken vorm Fr. Bayer u. Co., Aktivirung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. Nr. 117129 von 1899.

Th. Kempf, Chinon aus Benzol, Nr. 117251 von 1899.

J. H. Lavollay u. G. E. Bourgoin, Verbesserung alkoholischer Getränke. Nr. 118048 von 1900.

W. Friese-Greene, Markiren und Bedrucken von Papier und Geweben. Nr. 118205 von 1898.

E. Merck, Tropinon. Nr. 118607 von 1900.

C. F. Boehringer u. Söhne, Amine aus Azokörpern. Nr. 121835 von 1900.

C. F. Boehringer u. Söhne, Azo- und Hydrazoverbindungen: Nr. 121899 u. Nr. 121900 von 1899.

W. Löb, Benzidin (Zusatz zu Nr. 116467) Nr. 122046 von 1900.

C. F. Boehringer u. Söhne, Reduktion von Nitro- und Azokörpern. Nr. 123813 von 1900.

C. F. Boehringer u. Söhne, Kamphidon und Kamphidin. Nr. 126196 von 1900.

Englische Patente.

Société Mangano-Electrique pour la Purification des Eaux et des Boissons, Reinigung von Spiritus und alkoholischen Getränken. Nr. 3313 von 1900.

Otto, Ozonisirung von Petroleum. Nr. 4676 von 1900.

C. F. Boehringer u. Söhne, Reduktion von Azo- und Nitrokörpern. Nr. 19879 von 1901.

Amerikanisches Patent.

Ramage, Ozonisirung von Oelen. Nr. 672743 von 1901.

Apparate für die elektrochemische Technik.

Elektromagnetische Aufbereitung.

In dem diesjährigen Berichte mögen zunächst die Verbesserungen Erwähnung finden, welche durch die Metallurgische Gesellschaft zu Frankfurt a. M. mit den bekannten Wetherill-Apparaten vorgenommen worden sind. Ausser dem in den Besitz der Metallurgischen Gesellschaft übergegangenen deutschen Patente Nr. 92212 vom 3. März 1896, über welches wir in Band III dieses Jahrbuches, S. 171—184 eingehend berichtet haben, schützen die erwähnten Verbesserungen die inzwischen ertheilten deutschen Patente Nr. 100908, 104858/59, 105483, 105831, 108930/31 und 109233.

Im Gegensatz zu den Scheidern des Mechernicher Bergwerksvereins, über welche wir in Band VII dieses Jahrbuches, S. 502—512 eingehendere Mittheilungen machen konnten, arbeiten die Scheider der Metallurgischen Gesellschaft mit feststehendem Elektromagneten konzentrirten Feldes. Welche Ausführungsform der in oben erwähnten Patenten geschützten Apparate zur Verwendung kommen kann, wird natürlich durch den magnetischen Charakter des Erzes, sowie durch die Korngrösse des Scheidegutes bestimmt. Den Verschiedenheiten dieser Eigenschaften Rechnung zu tragen, sind die Scheider dieses Systems nach den folgenden von der Metallurgischen Gesellschaft uns freundlichst gemachten Mittheilungen vorwiegend nach zwei verschiedenen Richtungen hin ausgebildet worden:

1. Scheider, bei welchen die magnetischen Körner aus dem an den Magneten vorbeigeführten Erzgemisch durch die Anziehungskraft der letzteren herausgehoben und durch irgend ein Transportorgan an einen anderen Platz gebracht werden, als die nichtmagnetischen Bestandtheile.

2. Scheider, bei denen die in Bewegung befindlichen Erzmassen durch den Magnetismus derartig beeinflusst werden, dass die magnetischen Körper je nach dem Verhältniss ihrer magnetischen Erregbarkeit mehr oder weniger weit aus der Bahn der unmagnetischen Körper abgelenkt werden. Bei diesen Scheidern hat man dann nur durch entsprechend gestellte Scheidebleche die verschiedenen Erzsorten einzeln abzufangen.

Ein Scheider der ersten Art wird in Fig. 211 schematisch, in Fig. 212 in seiner Ausführung als Betriebsapparat dargestellt.

MM_1 sind zwei Magnete, so zu einander angeordnet, dass die zugeschärften Polspitzen *pp* des oberen Magneten den flachen Polen

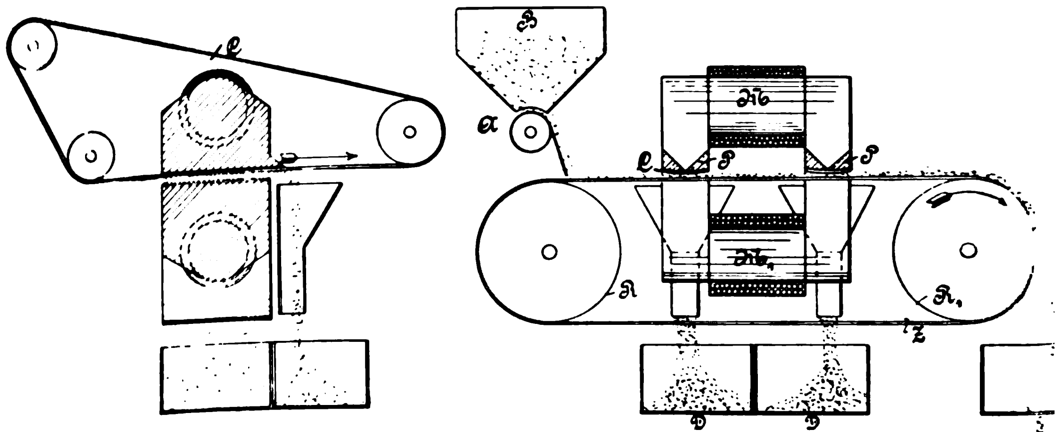


Fig. 211.

des unteren Magneten nahe gegenüberliegen. Durch den so entstehenden Polspalt hindurch bewegt sich, geführt von den Band-

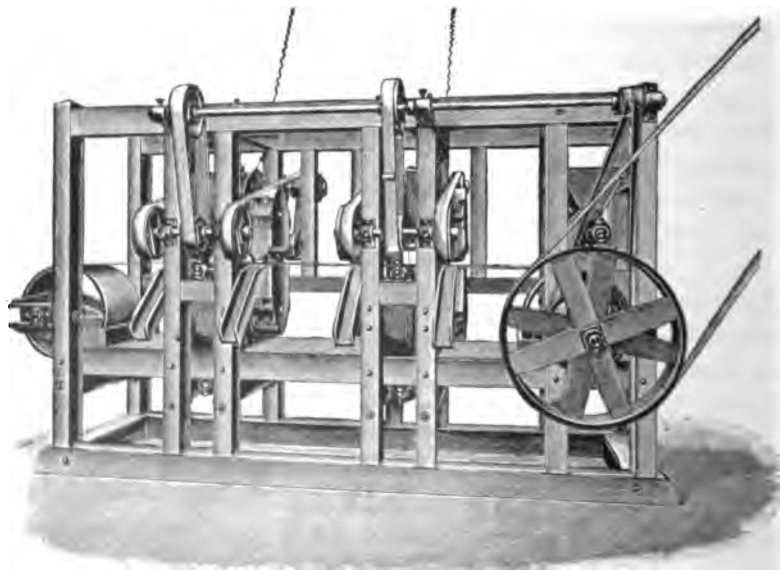


Fig. 212.

scheiben RR_1, das Zutragsband *Z*, auf welches durch die Auftragwalze *A* das zu scheidende Material aus dem Vorrathskasten *B*

ausgebreitet wird. Senkrecht zu der Bewegungsrichtung des Zutragsbandes und über demselben hinweg laufen entlang den Polspitzen *pp* des oberen Magneten Abzugsbänder *C* in der in der Figur angegebenen Pfeilrichtung.

Die Scheidung geht in folgender Weise von statten:

Sobald das auf dem Zutragsband *Z* liegende Material unter die erste Polspitze *p* des oberen Magneten *M* kommt, werden die magnetischen Theile aus dem Gemische durch die Anziehungskraft der Polspitze herausgehoben, gegen die untere Seite des Abzugsbandes *C* gedrückt, und mit demselben entlang der Polschneide aus dem magnetischen Felde herausbewegt, wo sie dann vom Bande in den Kasten *D* abfallen. Das übrige Gemisch ist inzwischen von dem Zutragsbande *Z* weiter unter die zweite Polschneide des Magneten *M* gebracht worden, wo sich der Scheideprozess wiederholt, so dass auch die letzten Spuren von magnetischen Theilen aus dem Produkte entfernt werden. Das unmagnetische Produkt wird schliesslich von dem Bande *Z* in den Kasten *E* abgetragen.

Es ist ersichtlich, dass man an Stelle eines Magnetpaares auch zwei oder mehrere Magnetpaare an ein und derselben Maschine anordnen kann, so dass das Zutragsband anstatt zwei dann vier oder mehrere Polspalten passirt und der Scheideprozess viermal oder öfters stattfindet. Fig. 212 zeigt einen Betriebsapparat mit zwei Magnetpaaren bezw. vier Polspalten. Diese Möglichkeit bietet für solche Erze, welche aus verschieden stark magnetischen Mineralien bestehen, den Vortheil, dass man deren Zerlegung auf einem einzigen Apparate ausführen kann. In der bedeutenden magnetischen Aufbereitungsanlage der New-Jersey Zinc Co. zu Franklin N.-J. beispielsweise, wo täglich gegen 1200 t Roherz auf 20 Apparaten verarbeitet werden, extrahirt man an den ersten beiden Polen des Apparates ein reines Franklinitprodukt, am dritten ein Franklinit-Granatmittelprodukt, an dem vierten und fünften ein reines Granatprodukt und am sechsten Granat-Willemitmittelprodukt, während das Unmagnetische: Willemit. Zinkit und Kalkspath auf Setzmaschinen und Herden weiter zerlegt wird,

Der Verschleiss und die Wartung des Apparates ist äusserst gering und der Scheideprozess ist ein so einfacher, dass ein jeder Arbeiter den Scheider bedienen kann. Die quantitative Leistung des Apparates schwankt je nach den magnetischen Eigenschaften und Korngrössen des zu behandelnden Erzes zwischen 1000—4000 kg pro Stunde, und in qualitativer Beziehung müssen vor allem die feinsten Kornklassen hervorgehoben werden, welche eine absolut reine Scheidung ergeben. Dahingegen ist der elektrische Stromverbrauch

des Scheiders grösser als bei den Scheidern der anderen Art, welche die magnetischen Bestandtheile nicht hochheben, sondern nur aus der Bahn des Unmagnetischen ablenken; auch sind die Anschaffungskosten, bedingt durch die schwerere Magnetkonstruktion, verhältnissmässig höhere.

Ausser den bereits in den Wirkungskreis des vorbeschriebenen Scheiders gezogenen Mineralien giebt es dann noch viele, deren magnetische Erregbarkeit so schwach ist, dass sie zwar noch in

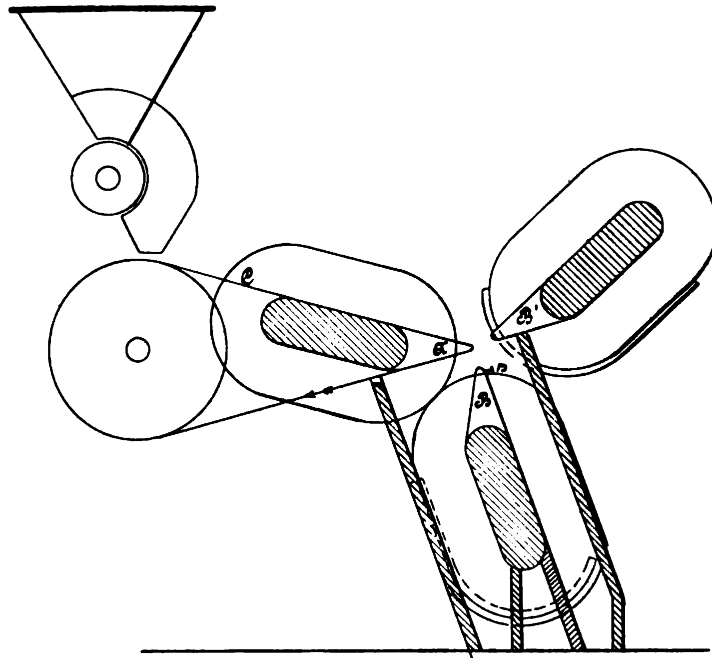


Fig. 213.

nächster Nähe der Magnetpole bemerkt werden kann, aber nicht mehr genügt, um das betreffende Körnchen seinem Eigengewichte entgegen von dem Zuführungsbande hochzuheben. Man versuchte daher mechanische Anordnungen zu treffen, durch welche ein Ausziehen derartig schwächst magnetischer Mineralien ermöglicht werden sollte, indem man, anstatt das Erztheilchen durch die senkrecht nach oben wirkende magnetische Kraft hochheben zu lassen, die Anziehungskraft horizontal auf das frei in der Luft schwebende Körnchen einwirken liess.

Von allen in dieser Richtung konstruirten verschiedenen Maschinentypen, welche alle in ihrer Reihenfolge Fortschritte für die

Erlangung des erwähnten Zieles aufzuweisen hatten, seien nur die folgenden hervorgehoben. Fig. 213 und 214 stellen eine der jetzt gebräuchlichsten Formen eines Scheiders für schwächst magnetische Mineralien dar.

In Fig. 213 ist *A* der Haupt- oder Ausziehpol. *BB'* sind die Nebenpole. Um die Polspitze *A* herum läuft das Band *C*, welches vom Trichter mit Material gespeist wird. An der Spitze werden die unmagnetischen Körper in einer bestimmten Bahn abgeworfen, während

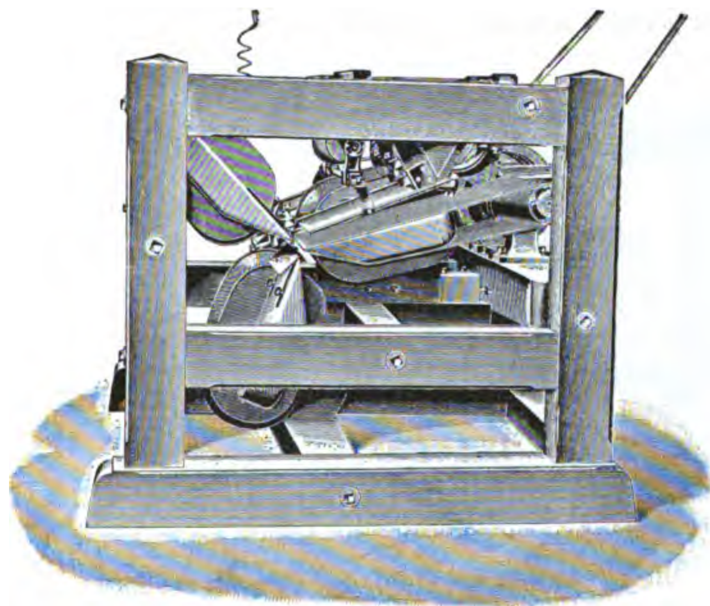


Fig. 214.

die magnetischen nach dem Ausziehpole zu aus derselben abgelenkt werden. Durch das auf dem unteren Magneten angebrachte, durch die Stellschrauben *s* auf das feinste regulirbare Scheideblech werden die beiden Erzstrahlen von einander geschieden.

Auf diese Weise ist das vorliegende Problem in einer Weise gelöst worden, dass selbst die weitgehendsten Erwartungen übertroffen worden sind. Die Maschine ist im Stande, die schwächst magnetischen Mineralien, deren magnetische Eigenschaften unter der Einwirkung des höchst konzentrirten Magnetismus eben noch nachweisbar sind, anstandslos aus einem Erzgemisch auszuziehen.

Eine weitere werthvolle Eigenschaft schliesst der Apparat insofern in sich ein, als auf demselben die Scheidung von sehr grossen Korn-

klassen, 10—15 mm, vorausgesetzt, dass dieselben nicht aus verwachsenem Material bestehen, durchführbar ist.

Es ist schon eingangs als erster Grundsatz für jede rationelle Aufbereitung hervorgehoben worden, dass man ein Erz nie weiter zerkleinern darf, als dies durch dessen Verwachsungscharakter bedingt wird. Diesem Grundsatz in weitester Beziehung für die magnetische Aufbereitung Rechnung zu tragen, ist erst durch Entstehung des besprochenen Scheiders möglich geworden.

Allerdings darf man da, wo es sich um die Ausnutzung von so sehr geringen magnetischen Kräften handelt, nicht ein allzu grosses

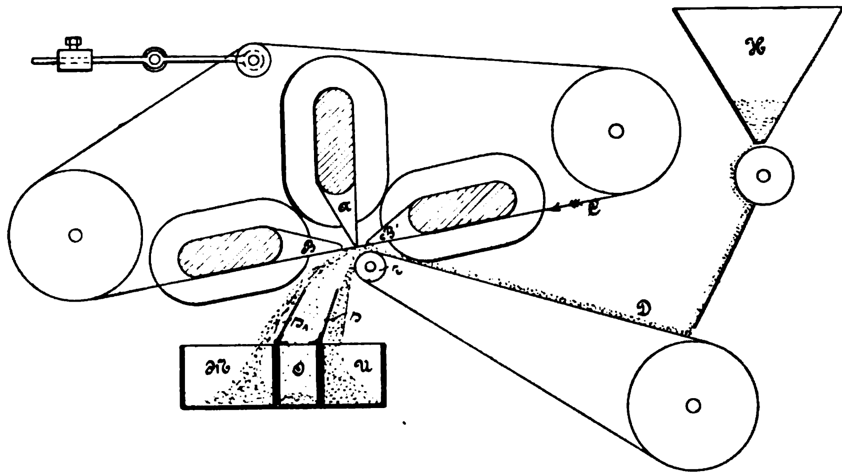


Fig. 215.

Durchsetzquantum verlangen. Die Maschine leistet beim Ausziehen der schwächst magnetischen Substanzen, z. B. kupferhaltigem Schwefelkies (reiner Kupferkies ist in Bezug auf diese Maschine noch unter die stärker magnetischen Mineralien zu rechnen), je nach der Korngrösse ca. 400—700 kg pro Stunde. Der Stromverbrauch ist dabei ein minimaler, wie sich aus den später folgenden Angaben ergiebt.

Es ist für diese Maschine ein Verbrauch an Bändern von ungefähr zwei Bändern in 10 Tagen à 20 Arbeitsstunden bei einer stündlichen Leistung von etwa 500 kg in Betracht zu ziehen, was einem Werthe von annähernd 3 Pfennigen pro Tonne Erz gleichkommt, welches, wie ersichtlich, eine kaum nennenswerthe Belastung bedeutet.

Diese Maschine wird mit Rücksicht auf die geringe quantitative Leistung nur in solchen Fällen gebaut, wo es durchaus nöthig ist,

d. h. wo es die schwache magnetische Erregbarkeit der auszuziehenden Mineralien verlangt.

In den weitaus meisten Fällen wurde folgende, durch Fig. 215 und 216 dargestellte Apparatekonstruktion angewandt.

Diese Maschinentype muss als eine Kombination der Scheider von der ersten und zweiten Art aufgefasst werden, indem sowohl ein Herausheben als auch ein Ablenken der magnetischen Körner aus der Bahn der unmagnetischen Bestandtheile stattfindet.

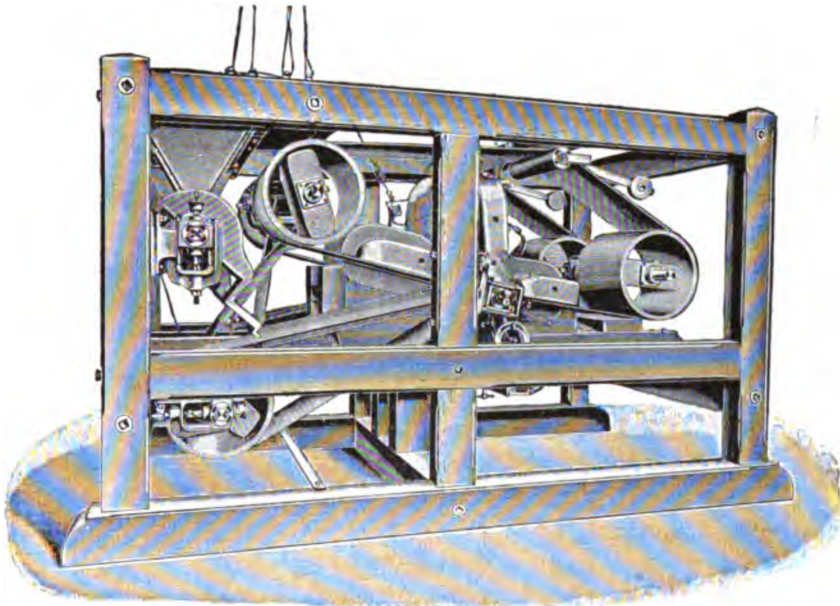


Fig. 216.

Es sind auch hier drei Magnete vorhanden: Der Hauptpol *A*, welchem zu beiden Seiten die Nebenpole *BB* gegenübergestellt sind. Alle drei Polspitzen liegen in einer Ebene und unter ihnen hinweg streicht das Abzugsband *C* in der angegebenen Pfeilrichtung.

Die Arbeitsweise ist folgende:

Das aus dem Trichter *H* auf das Zuführungsband *D* fallende Erzgemisch wird von demselben in das magnetische Feld gebracht. Das unmagnetische Material fällt von der Messingwalze *r* ab und gelangt durch entsprechende Einstellung des Scheidebleches *s* in den Behälter *U*.

Die magnetischen Körner dagegen werden durch den Magnetismus aus dem Gemisch herausgezogen, jedoch nicht wie bei den

unter 1 beschriebenen Arten senkrecht nach oben, sondern mehr in horizontaler Richtung gegen das Abzugsband *C* hin. Von diesem werden sie noch ein Stück in der markirten Richtung mit fortgenommen, um schliesslich wieder abzufallen.

Die Länge der Strecke, um welche sie von *C* weiter transportirt werden, hängt dabei von den magnetischen Eigenschaften der Körner selbst ab, indem die stärkst magnetischen am meisten, die schwächst magnetischen am wenigsten weit fortgebracht werden. Durch die Einstellung eines zweiten Scheidebleches *s l* ist man somit in der Lage, eine gleichzeitige Trennung der verschieden magnetischen Mineralien untereinander zu bewerkstelligen, so dass man schliesslich in dem Abtheil *U* alles Unmagnetische, im Abtheil *M* alles Magnetische und in *C* ein Mittelprodukt erhält, welches aus einem verwachsenen Gemisch beider besteht. Bei gröberen Klassen ist dasselbe zu zerkleinern und einer abermaligen Scheidung zu unterwerfen, bei feineren Klassen als ca. $1^1/_2$ mm wird es, sofern der Gesammtcharakter des zu verarbeitenden Haufwerks kein so innig verwachsener ist, dass dasselbe von vornherein auf Mühlen zu feinerem Grade aufzuschliessen ist, ohne Zerkleinerung entweder für sich oder mit dem nachfolgenden Originale nochmals aufgegeben.

Bei der in Fig. 216 dargestellten Maschine beträgt das Durchsetzquantum je nach dem magnetischen Verhalten und Korngrösse des Materials 1200—2500 kg pro Stunde, so dass mit ihr ein Apparat geschaffen ist, der auch für weniger werthvolle Massen mit grossem Vortheil angewandt werden kann.

Der Bänderverschleiss ist bei dieser Maschine ein noch weit geringerer, als bei der vorher beschriebenen. Eine Garnitur hält 30 Tage bei 20 Betriebsstunden aus, bei einer stündlichen Leistung der Maschine von ca. 1500—2500 kg, welches einem Werthe von 1 Pfennig pro Tonne Erz gleichkommt.

Die mechanische Kraft, welche ein derartiger Scheider gebraucht, ist sehr gering und insoweit nur erforderlich zur Fortbewegung der beiden leichten Bänder. Der elektrische Strombedarf, welcher natürlich je nach dem mehr oder weniger magnetischen Charakter des zu scheidenden Erzes schwankt, kann im Mittel ungefähr zu $^1/_6$ Pferdestärke angenommen werden, und da für die Beaufsichtigung von 6 Scheidern 1 Mann genügt, so kann man sich ein Bild davon machen, dass die Kosten des eigentlichen Scheideverfahrens sehr gering sind. Dieselben setzen sich fast ausschliesslich aus dem Zu- und Abfahren, dem Trocknen, Klassiren und eventuellen Zerkleinern des zu verarbeitenden Materials zusammen. Je grösser dabei die in

der Zeiteinheit zu bewältigenden Quantitäten sind, um so billiger werden auch die Kosten pro Tonne Haufwerk.

Zu dem deutschen Patente Nr. 115808 vom 18. Februar 1897, welches wir ganz kurz im Band VII dieses Jahrbuches S. 514 erwähnten, haben Kentler und Steinert inzwischen noch drei Zusatzpatente, die Nummern 120119, 124687 und 124688 erhalten, durch die neue Ausführungsformen dieser Scheideapparate geschützt werden.

In dem magnetischen Scheider Barnard (D. R. P. Nr. 123917 vom 11. Dezember 1900) kommt eine als Solenoid ausgebildete Trommel zur Verwendung, welche so mit Drahtspulen bewickelt ist, dass die Anziehung magnetisirbaren Materiales nach einer central durch die Trommel gelegten Welle hin stattfindet, auf welcher auch das Solenoid so angeordnet ist, dass es sich mit dieser Welle in schwach geneigter Lage drehen kann. An dem höher liegenden Ende befindet sich ein Aufgabetrichter; unter dem tieferliegenden Ende stehen Gefässe zur Aufnahme des diamagnetischen und des paramagnetischen Materiales. Auf der Welle sind im Innern der Trommel, natürlich so, dass keine Berührung mit den Trommelwänden stattfindet, Eisenplatten nach Art von Transportschnecken angeordnet. Diese sollen einerseits das zu schnelle Herausgleiten des Scheidegutes durch die Trommel hindern, andrerseits dem paramagnetischen Materiale gewissermaassen Brücken bieten, um nach der Welle, wo, wie gesagt, die stärkste Anziehung stattfinden soll, hinüber zu kommen. Während der Stromkreis der Trommelwicklung geschlossen ist, fällt das diamagnetische Material allein aus dem Behälter. Wird dann nach einiger Zeit der Stromkreis geöffnet, so fällt nun das von der Welle angezogene Material ab und gelangt nach Umlegen einer beweglichen Scheidewand in einen anderen Sammelbehälter.

Die übrigen in untenstehender Patentliste aufgeführten Verfahren und Apparate enthalten keinerlei Neuerungen, welche nach den bisherigen Berichten dieses Jahrbuches noch hervorgehoben zu werden brauchten.

Patentliste.

Deutschland.

G. Kentler und F. Steinert, Vorrichtung zur magnetischen Scheidung; Zus. z. 115808. Nr. 120119 vom 22. Dezember 1897.

Société des Inventions Jan Szczepanik & Co. u. C. Primosigh, Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung von Erzen und dergleichen. Nr. 123087 v. 30. Juni 1900.

Ch. A. Barnard, Magnetischer Erzscheider. Nr. 123917 vom 11. Dezember 1900.

G. Kentler und F. Steinert, Vorrichtung zur magnetischen Scheidung; Zus. z. Pat. 115808. Nr. 124687 vom 2. April 1899.

G. Kentler und F. Steinert, Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Scheidung, insbesondere von schwach magnetischem Gut. Nr. 124688 vom 2. April 1899.

The Sulphide Corporation, Limited, Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung. Nr. 124690 vom 28. Oktober 1899.

The Sulphide Corporation, Limited, Vorrichtung zur nassen magnetischen Aufbereitung. Nr. 124691 vom 28. Oktober 1899.

Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein, Verfahren der elektromagnetischen Aufbereitung zur gleichzeitigen Trennung mehrerer Stoffe von verschiedener magnetischer Erregbarkeit. Nr. 127791 v. 19. November 1898.

Edison, Aufgabevorrichtung für elektromagnetische Erzscheider. Nr. 127926 vom 17. August 1900.

Metallurgische Gesellschaft A.-G., Magnetanordnung für die Scheidung schwach magnetischer Körper. Nr. 128304 vom 10. Oktober 1900.

England.

Barnard, Erzscheider. Nr. 22591 von 1900.

Gates, Verfahren und Apparat zur Scheidung paramagnetischer und diamagnetischer Stoffe. Nr. 20544 von 1900.

Edison Ore Milling Syndicate, Scheider. Nr. 10506 von 1901.

Scholl, Scheider. Nr. 18246 von 1901.

Magnetic Ore Separating Co., Verfahren der magnetischen Scheidung. Nr. 18102 von 1901.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Waring, Verfahren der magnetischen Aufbereitung von Erzen. Nr. 666941 vom 26. Februar 1901.

Mc Knight, Scheider. Nr. 673172 vom 30. April 1901 und Nr. 687053 vom 19. November 1901.

Edison, Scheider. Nr. 675056 vom 28. Mai 1902 und Nr. 676618, 676840, 676841 vom 18. Juni 1901.

Noble, Scheider. Nr. 675162 vom 28. Juni 1902.

Cleveland und Knowles, Scheider. Nr. 685817 vom 5. November 1901.

Greenway, Scheider. Nr. 686402 vom 12. Dezember 1901.

Daggert, Scheider. Nr. 686889 vom 19. November 1901.

Ruthenburg, Scheider. Nr. 686835 vom 19. November 1901.

Schiechel, Scheider. Nr. 687579 vom 26. November 1901.

Elektrothermische Vorrichtungen und Verfahren.

1. Widerstandserhitzung. — Wie wir schon im vorigjährigen Bande dieses Jahrbuches andeuteten, können wir heute über ein Verfahren berichten, welches ganz besondere Beachtung verdient.

Nach den vielen vergeblichen Bemühungen, zur Gewinnung der einen oder anderen Eisensorte geeignete Apparate und Verfahren zu finden, scheint es endlich Héroult gelungen zu sein, diese-

schwierige Frage in aussichtsvoller Weise zu lösen. Sein durch die Société Electro-Métallurgique Française in allen Industrieländern angemeldetes, hier und da auch schon patentirtes Verfahren (Engl. Pat. Nr. 16293 von 1900) und die dazu erforderlichen Vorrichtungen sind so einfach, dass, wenn diese keine praktischen Erfolge erzielen sollten, die Einführung elektrischer Schmelzprozesse

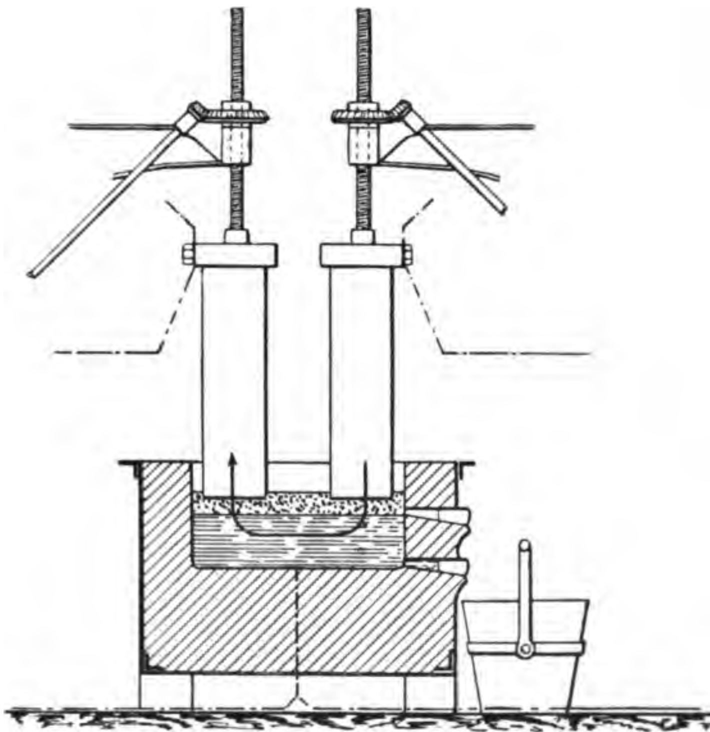


Fig. 217.

in die Eisenhüttentechnik damit als ausgeschlossen anzusehen sein dürfte. Besonders geeignet scheint dieses Verfahren zu sein, Metalle wie Eisen, Chrom, Mangan und andere, welche in geschmolzenem Zustande stark zur Vereinigung mit Kohlenstoff neigen, aus ihren Verbindungen bezw. Legirungen (Rohmetallen) unter Beseitigung der Gefahr der Wiederaufnahme von Kohlenstoff aus den Kohleelektroden bezw. Kohlekontakten in reinem Zustande zu erhalten. Die Gewinnung solcher Metalle, frei von Kohlenstoff, ist bisher bei Anwendung von Kohleelektroden in elektrischen Oefen nicht möglich

gewesen, da der Uebergang von Kohlenstoff aus den Elektroden oder sonstigen Ofentheilen in das zu verschmelzende Metall nicht vermieden werden konnte. Diese Kohlenstoffaufnahme durch das schmelzende Metall lässt sich leicht durch folgendes Verfahren beseitigen: Auf dem in dem elektrischen Ofen selbst oder in einer beliebigen anderen Vorrichtung erschmolzenen Metallbade, welches sich in einem mit kohlenstofffreiem, wärmebeständigem, nicht leitendem Stoffe ausgekleideten Behälter befindet, erhält man eine Schicht aus Schlacke oder anderer nur in höheren Temperaturen einigermaassen leitfähiger Substanz, in welche man die Elektroden so weit von einander und so wenig tief eintauchen lässt, dass einestheils zwischen den Elektroden innerhalb der Schlackenschicht der Widerstand gross genug wird, um den Strom zu zwingen, von der einen Elektrode durch die darunter befindliche Schlacke zum Metall und von diesem durch dieselbe Schlackenschicht zur anderen Elektrode zu gehen, und dass andererseits eine Berührung beider Elektroden mit dem Metalle nicht stattfindet. Es ist dabei nicht ausgeschlossen, aber auch nicht nothwendig, dass sich zwischen Elektroden und der Schmelze, in die erstere eintauchen, Lichtbogen bilden, wesentlich aber ist die Regulirung der Entfernung zwischen jeder der Elektroden und dem Metallbade in der Weise, dass die zwischen Elektroden und Metallbad befindlichen Schlackenschichten während des ganzen Arbeitsvorganges heisser, also leitfähiger bleiben, wie die zwischen den Elektroden selbst ruhende Schlackenschicht; denn nur so wird der Stromweg der oben vorgeschriebene sein.

Dass man auf jedes so erschmolzene Metall nun durch Reagentien, welche man auf oder in das Metall einbringt, einwirken kann, sei es, um einem unreinen Metalle die nicht gewünschten Bestandtheile zu entziehen, sei es, um ihm gewünschte Bestandtheile zuzuführen, bedarf wohl nur der Erwähnung.

Wenn auch der Konstruktionsgedanke, die Elektroden so anzuordnen, dass der Strom vorwiegend von oben aus wirkt, schon in einigen Oefen zur Ausführung gekommen ist (vgl. Bertolus, Engl. Pat. Nr. 16942 von 1897, Memmo, Engl. Pat. Nr. 14022 von 1897, Bresson, U. S. A. Pat. Nr. 612943 vom 25. Okt. 1898, Société des Carbures Métalliques, Franz. Pat. Nr. 261337 vom 16. November 1896 und Keller, dieses Jahrbuch [1900] 7. 524), so übertreffen doch Apparatanordnung und Arbeitsweise Héroult's alles, was in dieser Richtung bisher versucht worden ist.

Mit keinem jener Verfahren bezw. Oefen würde sich der Zweck erreichen lassen, welchen Héroult nicht nur angestrebt, sondern in

seinen Versuchsanlagen auch schon erreicht hat. Das zu erschmelzende, bezw. das zu reinigende Metall liegt bei der Héroult'schen Arbeitsweise während des ganzen Betriebes in einer chemisch indifferenten schlecht wärmeleitfähigen und auch elektrisch wenig oder gar nicht leitfähigen Masse. Es wird bedeckt gehalten von einer elektrisch an wenigstens zwei Stellen im Schmelzfluss gehaltenen Schlacke, bezw. den zu seiner Raffination erforderlichen Zuschlägen. Eine unmittelbare Berührung des Metalles mit den bei elektrischen Schmelzprozessen kaum vermeidlichen Kohleelektroden ist ausgeschlossen; man ist vielmehr noch im Stande, an der Elektrode, von welcher aus Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen zur Schmelze oder zum Metall übergehen könnten, für Zuschläge zu sorgen, durch welche der Kohlenstoff gleich an der Ausgangsstelle unschädlich gemacht werden würde.

An Eigenart und Einfachheit ist Héroult's neues Schmelzverfahren seinem Aluminiumverfahren ebenbürtig.

In einem elektrischen Ofen von Keller (D. R. P. Nr. 122271 vom 28. Juni 1900 und Engl. Pat. Nr. 22584 von 1900) bilden die Elektroden bezw. Kontakte des durch direkte Widerstandserhitzung zu heizenden Materiales einen Theil der muldenförmig gebauten Ofensohle.

Der Ofen besteht wie üblich aus einem Ofenraum von feuerfestem Mauerwerk *p*, in welchem zwei auf Schienen und Rollen gelagerte und gegen einander bewegliche, geneigte Elektroden angeordnet sind, die in Verbindung mit einem mittleren wagerechten Sohlentheil *h* eine muldenförmige Ofensohle bilden. Jede der beiden Elektroden wird von einem mit Rädern versehenen Kasten getragen, der durch die feuerfesten Wölbungen *a* in zwei Räume getheilt wird.

In dem unteren Raume, der durch einen kalten Luftstrom gekühlt werden kann, sind vier mit den Stromzuleitungs- bezw. Stromableitungsstreifen fest verbundene Kohlenblöcke *l* angeordnet, die durch die Wölbungen *a* hindurch und in den oberen Raum des Kastens hineinragen. Auf diesen Kohlenblöcken *l* ruhen lose die Theilelektroden *d*, deren Zwischenraum in bekannter Weise mit zerkleinerter Kohle ausgefüllt ist.

In den mittleren Sohlentheil *h*, der durch auf Schienen laufende Räder senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektroden verschoben werden kann, sind zu beiden Seiten Einschnitte *i* angebracht, in welche die an den Elektroden angebrachten Metallplatten *g* eingreifen, damit das zu behandelnde Schmelzgut nicht auf den Boden des Ofens fällt, wenn die Elektroden von dem Sohlentheil *h* entfernt werden.

Die Elektrodenwagen sind durch Kabel oder Ketten *n* verbunden, die über Führungsrollen *k* laufen, von denen die eine auf einer mit Handkurbel *o* ausgerüsteten Welle festgekeilt ist. Um die Adhäsion zwischen Kurbel und Führungsrolle zu vergrössern, kann man letztere zweckmässig zu einer Trommel *m* ausbilden, um welche das Kabel zwei- oder dreimal herumgewunden wird.

Der durch die Metallstreifen *e* fliessende Strom geht durch die feststehenden Kohlenblöcke *l* und gelangt von dort durch die kleinen Kohlenblöcke *d* zu der Beschickung. Ist letztere im kalten Zustande

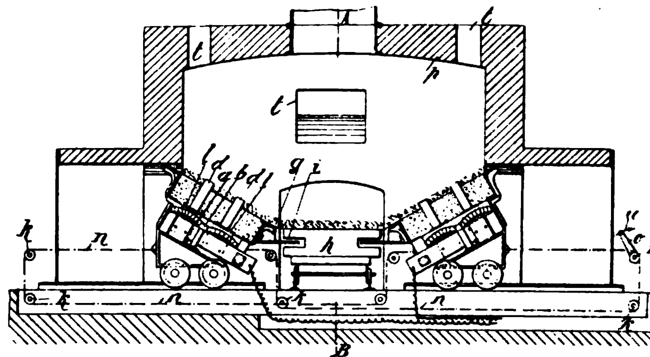


Fig. 218.

nicht leitend, so werden die Elektroden, wie auch der dazwischen befindliche Sohlentheil *h*, in bekannter Weise mit Kohle oder anderem leitenden Stoff bedeckt.

Der unvollkommene Kontakt zwischen den kleinen Kohlenblöcken *d* und den feststehenden Kohlenklötzen *l* veranlasst nur am Anfang die Bildung von kleinen Flammbögen an den Berührungsstellen, denn sehr bald fliesst das geschmolzene Gut bis zu diesen und stellt einen besseren Kontakt her, ohne dass jedoch die kleinen Elektroden mit den unteren Kohlenklötzen fest verbunden werden.

Das Schmelzgut wird in den Ofen durch die Oeffnungen *t* eingeführt und durch die Oeffnungen *v* abgeführt.

Die Regelung der Stromspannung erfolgt durch die gleichzeitige Verschiebung beider Elektroden infolge der Drehung der Kurbel *o*. Wird die letztere in der Richtung des Pfeiles *u* gedreht, so werden die beiden Elektroden gleichzeitig von einander entfernt, wodurch die Spannung vergrössert wird. Erfolgt die Bewegung in der entgegengesetzten Richtung, so wird der Abstand der Elektroden von einander geringer und dadurch die Spannung verkleinert.

Da sich die kleinen Kohlenblöcke *d* gut von den Kohlenklötzen *l* trennen lassen, so können sie, wenn sie abgenutzt sind, oder wenn sie zusammen mit der erstarrten Masse aus dem Ofen entfernt werden sollen, leicht durch neue ersetzt werden.

Benedicks will in dem zu schmelzenden Materiale, wenn dasselbe elektrisch leitfähig ist, durch einen Elektromagneten derartige Induktionsströme erzeugen, dass dasselbe hierdurch zum Schmelzen gebracht wird. Zu diesem Zwecke ordnet er das Material

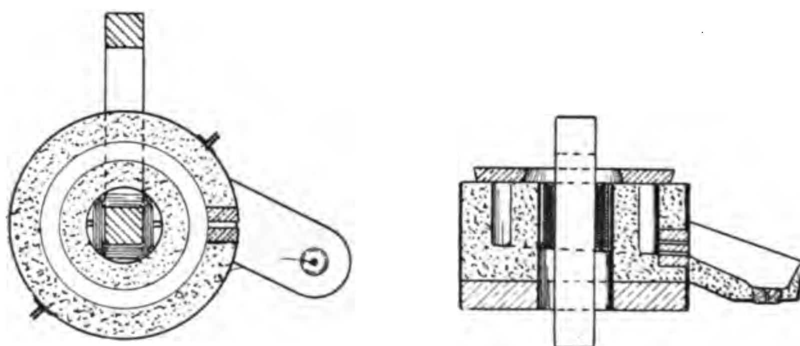


Fig. 219.

in einem ringförmigen Herde an und führt durch einen zentralen Schacht des Ofens den mit Wicklung versehenen Theil eines geschlossenen Elektromagneten, wie dies aus vorstehender Figur ersichtlich ist. (Engl. Pat. Nr. 18921 von 1900.) Derselbe Ofen ist Gegenstand des amerikanischen Patentes Nr. 682088 vom 3. Sept. 1901 von Kjellin.

Brand hat nach seinem deutschen Patente Nr. 119487 vom 6. Mai 1900 einen elektrischen Schachtofen konstruirt, dessen Rast, theilweise aus trichterförmigen Kohlerohren bestehend, als Erhitzungswiderstand ausgebildet ist. Die an sich gewiss nicht zu verwerfende Konstruktionsidee wird sich leider nicht praktisch verwerthen lassen, da die meisten für elektrische Schmelzprozesse in Betracht kommenden Erzeugnisse eine so grosse Affinität zu Kohlenstoff haben, dass, selbst wenn das Widerstandsmaterial nicht mit an Reduktionsvorgängen theilnimmt, die hier vorgeschlagenen Kohletrichter doch sehr schnell gelöst sein würden. Ein ununterbrochener Betrieb, wie er mit Schachtofenkonstruktionen doch meist angestrebt wird, wäre daher ausgeschlossen.

Ein Widerstandsofen von Otto Vogel enthält zur Stromzuführung zu dem Schmelzraume und als Widerstände breite Kohleplatten, welche nach Art von Roststäben neben einander angeordnet sind.

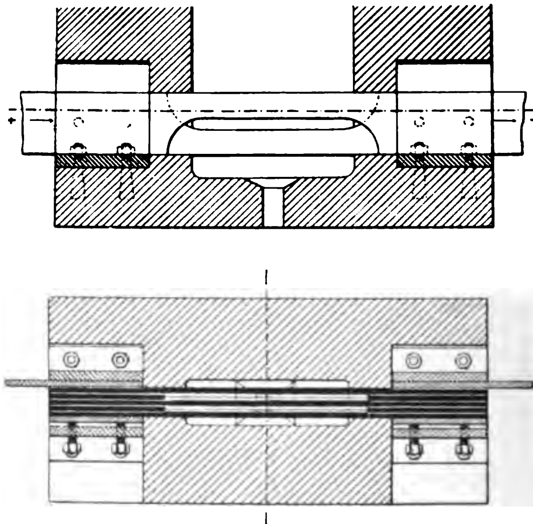


Fig. 220.

Innerhalb des Schmelzraumes ist der Querschnitt dieser Stäbe durch Aussparungen reduzirt, und zwar in der Weise, dass die Stabreste abwechselnd oben und unten liegen. Durch die Zwischenräume des

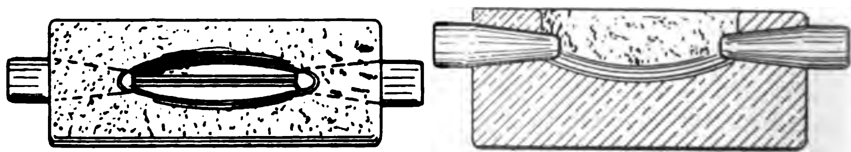


Fig. 221.

so gebildeten oberen Rostes hindurchfallendes Material gelangt dann auf die Stäbe des unteren Rostes. (D. R. P. Nr. 120831 vom 8. Febr. 1900.)

Steinmetz hat einen, besonders auch zum Erhitzen geringer Mengen geeigneten Widerstandsofen konstruirt, dessen Schmelzherdwände bei höherer Temperatur selbst als Erhitzungswiderstände dienen.

Der Schmelzherd soll in der in vorstehenden Figuren dargestellten Form aus schwer schmelzbaren Oxyden, Silikaten, Wolframaten, Chromaten und dergl. hergestellt werden, welche nach Art der Nernst'schen Glühkörper nach dem Vorwärmen auf eine bestimmte Temperatur selbst leitfähig werden. Um die Herdsubstanz auf die Temperatur zu bringen, bei welcher sie selbst anfängt leitfähig zu werden, ist in eine im Boden des Herdes ausgesparte Rille ein dünner Kohlenstab zwischen die durch die schmalen Herdwände eingeführten Elektroden gelegt. Ohne Zweifel verdient dieser Ofen, besonders für Versuche im kleinen Maassstabe, schon seiner Einfachheit wegen alle Beachtung. (Engl. Pat. Nr. 15920 von 1900.)

Ein kleiner Muffelofen von Weiss (Engl. Pat. Nr. 13951 von 1900) enthält in einem Blocke aus schlecht wärmeleitendem und elektrisch isolirendem Materiale eine Muffel, auf welcher ein zur Erhitzung dienender Widerstandsdraht aufgewickelt ist.

Ein elektrischer Schweissapparat besonders zum Verschweissen von Rohrnäthen von Rietzel (U. S. A. Pat. Nr. 666157 vom 15. Jan. 1901) ist durch die Einfachheit seiner Bauart, sowie durch die praktische Anordnung der zahlreichen Apparattheile auf verhältnissmässig kleinem Raume bemerkenswerth. Er besteht aus dem Führungsgetriebe für die zu verschweissenden Rohre, einen Transformator für hochgespannte Ströme auf hohe Stromstärken und beweglichen Kontakten für das durch den Apparat zu führende und zu verschweissende Rohr.

2. Lichtbogenerhitzung. — Eins der Hindernisse für die Ausführung elektrischer Oefen in sehr grossem Maassstabe ist die Beschaffung sehr grosser, in allen Theilen gut leitfähiger Elektroden. Handelt es sich um Lichtbogenerhitzung, so wächst mit der Grösse der Elektroden der Uebelstand lokaler Ueberhitzungen. Die in der Lichtbogenzone zum Aufwand gebrachte Energie bleibt mehr und mehr hinter den Leistungen des Ofens zurück. Die deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Rössler und Birger Carlson beseitigen diese Uebelstände dadurch, dass sie die Elektroden in mässigen Grenzen halten und für grosse Oefen an Stelle einer jeden grossen Elektrode eine dem verfügbaren Strome entsprechende Anzahl kleiner Elektroden über den ganzen Ofenraum vertheilen. Die Dimensionen dieser kleineren Elektroden und ihre Entfernung werden so gewählt, dass in dem Erhitzungsbereiche der einzelnen Elektrode keine Wärmeverschwendung durch Ueberhitzung stattfinden kann, und dass die

einzelnen Erhitzungszonen sich zu einem grösseren gleichmässigen Heizraume vereinigen. (Engl. Pat. Nr. 2783 von 1900.) Dieser Gedanke ist übrigens von der **Pittsburgh Reduction Company** schon ausgeführt.

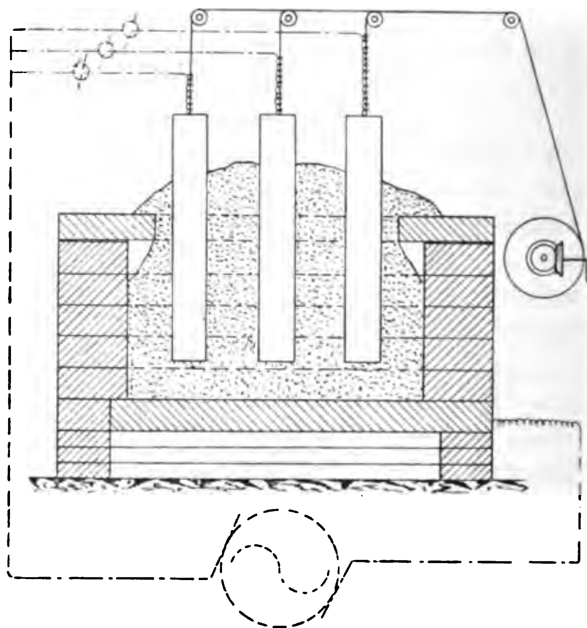


Fig. 222.

In dem Engl. Pat. Nr. 18645 von 1900 beschreibt **Parker** eine Drehvorrichtung für einen einfachen elektrischen Tiegelofen.

Patten ist zu einem Ofen mit horizontalem Drehherd nach Art der von Systeme **Nicolai, Wehner** und **Kandler** übergegangen. (U. S. A. Pat. Nr. 672067 vom 16. April 1901.)

Ein Ofen von **Strong** (U. S. A. Pat. Nr. 665704 vom 8. Januar 1901) empfiehlt sich wenig wegen seiner komplizirten Bauart. Von einer Beschreibung desselben müssen wir absehen.

3. Ofen-Ausrüstungstheile. — **Chavarria-Contardo's** Elektrodenfassung ist für Oefen bestimmt, welche luftdichten Abschluss erfordern; sie soll die Stromzuführung zu den Elektroden verbessern und eine möglichst weitgehende Ausnutzung der Elektrodenstäbe ermöglichen. Ihre Einrichtung ist aus den Figuren 223 und 224 ersichtlich.

Die Einführung des Stromes erfolgt durch einen dicken, die Elektrode umgebenden Broncecylinder, der aus einzelnen Segmenten *E* zusammengesetzt ist. Letztere werden durch Ringe *B* zusammengehalten und durch Druckschrauben *V* gegen die Elektrode *C* gepresst. Die Druckschrauben dienen gleichzeitig dazu, die Litzen *K*

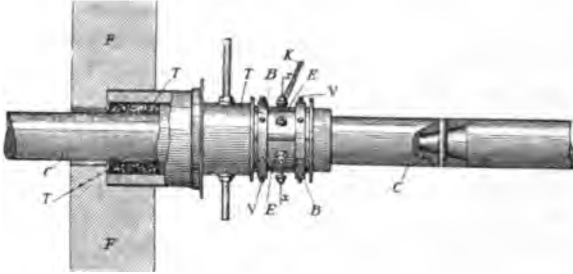


Fig. 223.

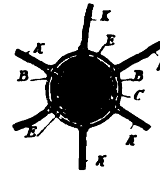


Fig. 224.

des Leitungskabels, die zweckmässig auf die einzelnen Schrauben vertheilt werden, mit den Segmenten zu verbinden. Der Stromübergang kann noch dadurch günstiger gestaltet werden, dass um die Elektroden dünne, gut geglühte und geglättete Kupferbleche gewickelt werden, gegen die die Segmente *E* gepresst werden. Die Oeffnung in der Ofenwand *F* ist in bekannter Weise durch eine mit Wasserkühlung versehene Muffe *T* abgedichtet.

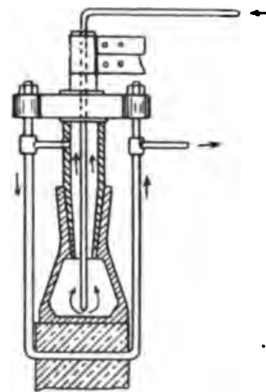


Fig. 225.

Morani beschreibt in seinem Engl. Pat. Nr. 10580 von 1900 einen an sich einfachen elektrischen Ofen, dessen Elektroden mit besonderen kühlbaren Kontakten und Haltern ausgestattet sind. Der Ofen selbst besteht aus einem aus Kohleblöckchen aufgebauten Schmelzherde, umgeben von Mauerwerk, und einer von oben eingehängten Kohleelektrode. Der Schmelzherd ruht auf kühlbaren Metallkästen, welche die Stromzuleitung vermitteln. Die obere Elektrode, welche an dem oberen Ende durchlocht ist, hängt an durch die Lochung geführten Metallröhren. Dieselben können durch Schrauben an einen Bügel angezogen werden und ziehen so die Elektrode selbst gegen die Bodenfläche eines kühlbaren Kontaktstückes.

Patentliste.

Deutschland.

B. Ugrimow, Elektrische Heiz- und Kochvorrichtung. Nr. 118051 vom 22. Dezember 1899.

Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. Nr. 119464 vom 11. Oktober 1899.

Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden; Zus. z. Pat. 119464. Nr. 119465 vom 15. Mai 1900.

Gustav Brandt, Elektrischer Schmelzofen mit Widerstandserhitzung. Nr. 119487 vom 6. Mai 1900.

Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., Elektrischer Ofen. Nr. 119541 vom 15. Mai 1900.

Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., Regelungsvorrichtung für elektrische Schmelzöfen mit Widerstandserhitzung. Nr. 119899 vom 11. Oktober 1899.

O. Vogel, Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- und stabförmigen Erhitzungswiderständen. Nr. 120831 vom 8. Februar 1900.

W. Borchers, Elektrischer Ofen. Nr. 121225 vom 3. August 1899.

C. Sinell, Sicherung an elektrischen Koch- und Heizapparaten gegen Ueberhitzung. Nr. 121981 vom 7. Juli 1900.

A. Keller, Elektrischer Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Theil der muldenförmigen Ofensohle bilden. Nr. 122271 vom 28. Juni 1900.

Deutsche Thermophor-Aktiengesellschaft, Thermophor mit elektrischer Heizung. Nr. 123100 vom 22. November 1898.

Heraeus, Selbstthätige Stromausschaltung bei elektrischen Kochapparaten. Nr. 123513 vom 23. November 1900.

R. Chavarria-Contardo, Elektrodenfassung für die Strom zu- und -ableitung bei elektrischen Oefen. Nr. 124788 vom 26. August 1900.

Gysinge Aktiebolag, Elektrischer Ofen, bei welchem die Beschickung durch in derselben erregte Induktionsströme erhitzt bezw. geschmolzen wird. Nr. 126606 vom 8. September 1900.

H. Hellberger, Aus biegsamem Isolirmaterial hergestellte Heizkörper mit eingepressten auswechselbaren Heizkörpern. Nr. 126805 vom 25. Februar 1900.

F. Morani, Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Oefen. Nr. 127089 vom 3. Juli 1900.

Chavarria-Contardo, Durch Bestrahlung wirkender elektrischer Ofen mit kontinuirlicher Beschickung. Nr. 127340 vom 26. August 1900.

Chavarria-Contardo, Elektrischer, durch Lichtbogenbestrahlung betriebener Ofen in Gestalt einer um ihre Schwingungszapfen drehbaren, geschlossenen Birne. Nr. 127700 vom 5. März 1901.

E. Grauer, Vorrichtung für elektrochemische und elektrothermische Schmelzarbeiten. Nr. 127833 vom 21. Juli 1899.

H. Friedenthal, Elektrischer Heizwiderstand, welcher durch Ausscheiden oder Entfernen einzelner Theile aus einem Metallblech hergestellt ist. Nr. 128175 vom 16. September 1900.

Schindler-Jenny, Selbstthätige Stromausschaltung von elektrischen Kochapparaten. Nr. 128378 vom 17. März 1901.

England.

Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-anstalt u. Birger Carlson, Ofen. Nr. 2783 von 1900.

Benedicks, Ofen. Nr. 18921 von 1900.

Emmerson und Ward, Ofen zum Schmelzen von Carbiden u. Metallen. Nr. 5319 von 1900.

Voelker, Glasschmelzofen. Nr. 23903 von 1900.

Morani, Ofen. Nr. 10580 von 1900.

Weiss, Elektrisch. Muffelofen. Nr. 13951 von 1900.

Schneider, Ofen. Nr. 7338 von 1901.

Société Electro-Métallurgique Française, Ofen. Nr. 16293 von 1900.

Keller, Ofen. Nr. 22584 von 1900.

Steinmetz, Ofen. Nr. 15920 von 1900.

Parker, Ofen. Nr. 18645 von 1900.

Winter und Pappenheim, Ofen. Nr. 13367 von 1901.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Strong, Ofen. Nr. 665 704 vom 8. Januar 1901.

Rietzel, Schweissapparat. Nr. 666157 vom 15. Januar 1901.

Patten, Ofen. Nr. 672067 vom 16. April 1901.

Frölich, Ofen. Nr. 672601 vom 23. April 1901 u. Nr. 685717 vom 29. Oktober 1901.

Cowles, Ofen und Schmelzverfahren. Nr. 676575, 676576, 676577 vom 18. Juni 1901 und Nr. 681107 vom 20. August 1901.

Koller, Ofen. Nr. 676985 vom 25. Juni 1901.

Contardo, Ofen. Nr. 677439 vom 2. Juli 1901 u. Nr. 688393 vom 10. Dezember 1901.

Lance, de Bourgade u. Schmitz, Ofen. Nr. 679973 vom 6. August 1901.

Kjellin, Ofen. Nr. 682088 vom 3. September 1901.

Nernst u. Glaser, Ofen. Nr. 684296 vom 8. Oktober 1901.

Gibbs, Ofen und Schmelzverfahren. Nr. 685042 und 685043 vom 22. Oktober 1901.

Bary, Ofen zur Herstellung von Zinnsäure. Nr. 685965 vom 5. November 1901.

Morley, Ofen. Nr. 686525 vom 12. Dezember 1901.

Simon, Ofen. Nr. 686551 vom 12. Dezember 1901.

Ruthenburg, Ofen. Nr. 686836 vom 19. November 1901 und Nr. 687505 vom 26. November 1901.

Hammond, Ofen. Nr. 688170 vom 3. Dezember 1901.

Taylor, Ofen. Nr. 688364 vom 10. Dezember 1901.

Keller, Ofen. Nr. 688861 vom 17. Dezember 1901.

Diaphragmen.

Auf die von Le Blanc, Alic und Eckhardt konstruirten Diaphragmen ist schon im letzten Bande des Jahrbuches hingewiesen worden.[1] Die Proben, welche Le Blanc auf der Versammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Freiburg vorwies, liessen erkennen, dass es keine Schwierigkeiten macht, mit diesem, von Villeroy und Boch in Mettlach fabrikatorisch hergestellten Material jede beliebige Dimension und jedes Façon zu erhalten. Die Dia-

1) Jahrb. 7. 538; Zeitschr. f. Elektroch. 7. 653.

phragmenfrage, welche dem Elektrochemiker schon bei Versuchen im Laboratorium häufig Schwierigkeiten bereitet hatte, ist durch die von Le Blanc veröffentlichten Resultate in sehr vollkommener Weise gelöst, und die neuen Diaphragmen haben rasch Eingang in die Technik gefunden. Wer sich davon überzeugen will, in wie erstaunlich geringem Grade der innere Widerstand der in praxi verwandten elektrolytischen Kombinationen durch die Zwischenschaltung eines solchen Diaphragmas beeinflusst wird, der nehme mit einem Akkumulator Wirkungsgradproben einmal ohne, einmal mit Diaphragmen zwischen den Elektroden vor. Die Differenzen sind bei Verwendung von dünnen Diaphragmen (2 bis 3 mm) so unerheblich, dass sie praktisch ganz vernachlässigt werden können. Beim Arbeiten im Laboratorium ist neben vollkommener Säurebeständigkeit die grosse Alkalibeständigkeit dieser Diaphragmen sehr zu schätzen.

Gegen neutrale oder annähernd neutrale Lösungen widerstandsfähige Diaphragmen fabrizirt Wünsche (Siemens & Halske)[1] aus Asbest, welcher feucht in die gewünschte Form gebracht und dann mit gasförmigem Fluorsilicium oder seiner alkoholischen Lösung behandelt wird. Dabei verfilzen die Fasern unter Bildung eines sauren Magnesiumsilikates.

Auf das im Jahrb. 7. 537 bereits erwähnte Verfahren von Darling und Harrison, bei in Metallwänden eingeschlossenen Diaphragmen die vorzeitige Zerstörung der Metallwände dadurch zu verhindern, dass eine dieser Wände oder beide mit dem positiven (?) Pole der Zelle verbunden werden, ist jetzt auch das D. R. P. Nr. 118178[2] ertheilt worden.

Holland und Laurie[3] beschreiben ein Diaphragma, welches aus einem in einen Cementrahmen eingespannten Asbestgewebe besteht. Dieses wird in eine dünne Lage Cement oder dergleichen eingebettet.

Eine „Diaphragmenelektrode" besonderer Art beschreibt Hargreaves:[4] Ein Drahtgewebe oder eine perforirte Metallplatte wird glatt ausgebreitet und mit einer dünnen Lage eines Breies aus poröser oder schwammiger Substanz, z. B. Thon oder Papier, bedeckt, welche geeignet ist, für einige Zeit eine haltbare Schicht zu bilden. Auf diese wird eine dünne Schicht von hartem Material, z. B. Portlandcement, aufgelagert, darüber endlich eine Deckschicht aus weichem

1) El. World, 1901. II, 647. Am. Pat. Nr. 684032, Franz. Pat. Nr. 310874.
2) vom 29. November 1899. Vgl. D. R. P. Nr. 97166, Chem. Ztg. 1898. 564.
3) Engl. Pat. Nr. 5016 von 1900.
4) D. R. P. Nr. 111289 vom 20. Oktober 1898.

oder porösem Material, z. B. aus Asbest, Schlackenwolle, Thon, am besten aus einer Mischung von Asbest und Kalk, welche mit Wasserglas angemacht ist und so erhärtet. Ein solches Diaphragma ist auf der einen Seite dicht, auf der anderen porös. Von besonderem Vortheil soll die erst aufgebrachte Papierschicht sein. Wird sie nämlich nachträglich entfernt, so bildet sich zwischen Kathodennetz und Diaphragma ein ganz dünner Zwischenraum, der durch kapillare Attraktion sich mit dem Elektrolyten (Alkalilauge) füllt, welcher nun dem Wasser (aus dem kondensirten Dampf genügend) freien Durchgang bietet, so dass die Kathodenlauge leicht fortgespült werden kann. Wo diese Möglichkeit leichten Wegwaschens nicht vorhanden ist, gehen Theile der Lauge infolge von Osmose in den Anodenraum und rufen dort die bekannten Störungen hervor, gleichzeitig soll auch eine Anreicherung der Kathodenlauge an Chloralkali auftreten. — Wir kommen bei diesen Diaphragmenelektroden wie auch bei den früher von Hargreaves beschriebenen Anordnungen, welche sämmtlich die Kathodendrähte in unmittelbarster Nähe der Diaphragmen enthalten, über die Befürchtung nicht hinweg, dass doch die Diaphragmen sehr rasch zerstört werden müssen. Es ist wohl richtig, dass man mit nassem Dampf die Kathode im Grossen und Ganzen gut abspülen kann, aber man kann es, wie wir glauben, unmöglich verhindern, dass an einzelnen Stellen der Kathode sich, wenn auch nur für Momente, konzentrirte Alkalilösungen bilden. Dann müssen die von Planté beschriebenen Aetzerscheinungen auftreten und unbedingt zu schnellem Verschleiss der Diaphragmen und zu einer rasch sich vergrössernden Entfernung zwischen Kathode und Diaphragma führen. Das Wesen des Vorganges verlangt aber innige Berührung dieser Theile.

Elektroden.

Eine neue Platinelektrode von Heräus[1] ermöglicht es, das Platin für viele elektrolytische Prozesse zu verwenden, bei welchem es seines hohen Preises wegen bisher ausgeschlossen war. Es kann jetzt, abgesehen von den Annehmlichkeiten, welche es der Kohle gegenüber bietet, in der neuen Form auch im Preis mit Kohle konkurriren. In die Wandung eines einseitig geschlossenen, aussen ca. 8 mm dicken Glasrohres *a* Fig. 226 sind feine Platindrähte *b* eingeschmolzen. An die aussen herausstehenden Enden der Drähte sind

1) Siehe Zeitschr. f. Elektroch. 7. 671. London Electricican vom 4. Oktober 1901, Electrochemist **1901**. 251.

in der Regel 20 mm breite Streifen *c* von Platinfolie von nur 0,0075 mm Stärke angeschweisst. Im Innern des Glasrohres sind an die durchgehenden Platindrähte Kupferseile angelöthet, welche die Stromführung besorgen; sie sind an der Mündung des Glasrohres mit einem auf dieses aufgekitteten, geeignet geformten Kupferstück verbunden. Mittels dieses Kupferstückes können beliebig viele solcher Elektroden an Schienen befestigt und so zu grösseren Elektrodenflächen vereinigt werden. Ein Quadratdecimeter solcher Elektrode, entsprechend 2 Quadratdecimeternfläche wiegt nur 2 g, ein Quadratmeterfläche also nur 100 g. Durch die in das Glasrohr eingeschmolzenen Drähte erhält die dünne Folie eine unerwartet grosse mechanische Festigkeit. Gleich wichtig ist eine andere Eigenschaft der Elektrode, nämlich diejenige, dass sie es ermöglicht, jede beliebige Stromstärke ohne Spannungsverlust der als Elektrode wirkenden Platinfläche zuzuführen und auf diese Weise gleichmässig zu vertheilen. Durch die Anordnung der Platindrähtchen zerfällt die Elektrode gewissermaassen in viele kleine Theilelektroden, deren jede durch die starke Kupferzuleitung die auf sie entfallende Strommenge erhält. Durch Anbringung einer genügenden Menge eingeschmolzener Drähte (es genügt alle 5 cm einer für alle Fälle) ist der Spannungsverlust innerhalb der Elektrode praktisch vollständig auszuschliessen bei Stromdichten bis einige tausend Ampere für einen Quadratmeter.

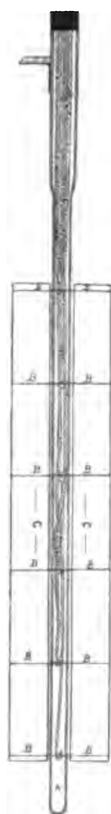


Fig. 226.

Eine hierher gehörige sehr verdienstliche und für die Technik der Chloralkalizerlegung äusserst wichtige Arbeit von Sprösser aus dem Laboratorium Foersters ist schon früher besprochen.[1]

Zellner[2] hat einen ausführlichen und gründlichen Bericht über die Entwicklung der Kunstkohlenfabrikation gegeben. Wir müssen uns damit begnügen, auf ihn zu verweisen. Die Geschichte dieser Industrie und alle Fabrikationsverfahren von irgend welcher Bedeutung sind, wenn auch nicht alle eingehend besprochen, so doch wenigstens erwähnt. Auch die bestehenden Fabriken sind dort zusammengestellt.

1) S. S. 330 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 793.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 517.

E. Brandt giebt[1] ein allgemeines Bild von der Aufbereitung der einzelnen Kohlensorten und dem Gange der Fabrikation in grossen Zügen. Der ziemlich umfangreiche Aufsatz enthält zwar nicht eine einzige Litteraturangabe oder einen Hinweis auf eins der vielen bestehenden Patente, ist aber in der That sehr übersichtlich geschrieben und scheint auf Erfahrungen im Betriebe zu basiren. Im Einzelnen sei bemerkt, dass, wie wir einer freundlichen Privatmittheilung des Herrn Dr. Lessing in Nürnberg entnehmen, der Zusatz von Borsäure zu Lichtkohlen, der angeblich die Vereinigung der durch den Abbrand sich bildenden Asche zu Kügelchen begünstigt, ganz werthlos ist und, um einen stärkeren Ausdruck zu vermeiden, von den Fabrikanten nur aus Aberglauben beibehalten wird. — Weshalb angenommen ist, dass das (häufig erwünschte) Verkupfern der Kohleschleifkontakte 1,5 bis 2 Volt Badspannung erfordern soll, ist unverständlich. Man arbeitet doch mit Kupferanoden. — Ueber die Fabrikationsmethoden der Gesellschaft Le Carbone und Achesons ist gar nichts gesagt.

Einen instruktiven Bericht über die elektrischen Kohlen auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1900 hat Haber publizirt.[2] Er erwähnt die Fabrikate von Acheson, Lessing, Gin und Leleux, Le Carbone (Girard & Street) und verweist auch auf die Litteratur über die sogenannten Kohlenstoffziegel, welche beim Hochofenbau verwandt werden und deren Fabrikation in einigen Stadien identisch mit der der Kohlen ist.[3]

Ein Aufsatz im Electrochemist[4] behandelt kurz die Fabrikationsweise der „Le Carbone", ein anderer die ganze Kunstkohlenfabrikation.[5] Die Oltener Elektrodenfabrik hat die Fabrikation eingestellt.[6]

Aus einer Publikation Hardens[7] über Kunstkohlenfabrikation interessirt uns hauptsächlich seine Prüfungsmethode für Elektrolytkohlen, die aber im Grunde mit der Zellner's identisch ist. Leider müssen wir uns auch hier versagen, des Näheren auf die Resultate bei der Bestimmung des anodischen Angriffs der Kohle in Kochsalz- und Chlorzinklösung, auf den Einfluss der Gegenwart von Eisen,

1) Chem. Ztg. **1901**. 980.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. **1901**. Heft 8.
3) Vgl. Ledebur, Eisenhütte, VII. Aufl. 1900.
4) **1901**. 21.
5) ebenda 88.
6) L'Ind. él.-chim. **1901**. 36.
7) Elektrotechn. Zeitschr. **1901**. 320.

auf den der Porosität, Graphitisirung etc. einzugehen. Der Abschnitt: „Prüfung der Elektroden für Schmelzzwecke“ kann keinen Anspruch auf besondere Gründlichkeit machen.

In einem weiteren Artikel[1] berichtet derselbe Verfasser über die günstigste Struktur von Kohleelektroden. Es wurde die Angreifbarkeit von graphitirten und nicht graphitirten Kohlen während ihrer Verwendung als Anode in 2 % Kochsalzlösung durch 30 Stunden hindurch untersucht. Die graphitirten Kohlen zeigten, wie zu erwarten, einen unvergleichlich geringeren Substanzverlust als die nicht graphitirten. Zur Illustration der Struktur der versuchten Proben sind der Abhandlung 4 Photographien beigegeben.

Ueber die Fabrikate Acheson's auf der Ausstellung in Buffalo (1901) s. b. Norden.[2] Zwei Patente der International Acheson Graphite Comp. beschreiben deren Fortschritte in der Herstellung graphitirter Elektroden. Aus dem ersten[3] geht hervor, dass die Spannungen der Betriebsöfen dieser Gesellschaft ganz beträchtliche sind. In einem Beispiel ist die Anfangsspannung bei Graphitiren mit 210 Volt angegeben, die Stromstärken mit 1400 Amp.; nach 5 Stunden war bei unveränderter Spannung die Stromstärke auf 3600 Amp. gewachsen. Dann stieg bei bis auf 80 Volt sinkender Spannung (fortschreitender Graphitirung) die Stromstärke auf 9000 Amp. Nach 24 Stunden ist in der Regel die Operation beendet. Das dritte Patent[4] beschäftigt sich mit der Darstellung von Graphit selbst. Amorphe Kohle, z. B. Petroleumkok wird in Pulverform und Stücken von 3 bis 4 Zoll Durchmesser mit 5 % Eisen in Form von Eisenoxyd gemischt, um einen Kohlestab herum angehäuft und nun elektrisch erhitzt. Eisen verflüchtigt sich und kommt in innige Berührung mit dem Kohlenstoff, wobei derselbe in Graphit übergeht. Die Reaktionsmasse wird vortheilhaft in ein Gemenge von Kohle und Kieselsäure eingebettet, welches dabei in Carborundum übergeht. Der Inhalt des Patentes entspricht genau den bekannten Anschauungen Acheson's über die Bildung des Graphites aus Kohle.[5])

Strauss beschreibt die Darstellung der Kohleelektroden in der Fabrik der Soc. des Carbures métalliques, welche sie in ihren Carbidfabriken in Notre Dame de Briançon, le Castelet, Bellegarde

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1901. 584.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1068, ebenda S. 1060 über die National Carbon Comp., Cleveland.

3) Engl. Pat. Nr. 21216 von 1900. s. Elektroch. **1901**. 54.

4) Engl. Pat. Nr. 2116 von 1901.

5) S. Jahrb. 8. 433.

und Berga verwendet. Gepulverte Retortenkohle, Petrolkok (mit ca. 1% Asche) und Theer vom spez. Gew. 1,283 werden gemengt, in bekannter Weise gepresst, in Kohlepulver eingepackt und in Muffelöfen geglüht. Derselbe Verfasser erläutert eine Methode, um den elektrischen Widerstand von Kohleelektroden schnell und genau zu bestimmen, bezg. deren Referent aber auf das Original verweisen muss. Strauss fand für Elektroden verschiedener Herkunft Unterschiede im Leitvermögen bis zu 250%.[1]

Um das Aneinanderbacken der Kohlen beim Graphitiren zu verhindern, packt sie Mayer[2] in Papier und schichtet sie so über einander. Nach dem Brennen lassen sie sich durch die Brüchigkeit der zwischen ihnen liegenden (sehr aschereichen) Papierkohle leicht von einander trennen.

Schenk[3] will graphitirte Kohle dadurch erzeugen, dass er vorgebrannte Kohle in eine Hülle von Kohlepulver bettet und darin unter gleichzeitiger Zufuhr von kohlenstoffabgebenden Gasgemischen glüht. Als solche benutzt er z. B. die beim Vorbrand sich bildenden Gase und Dämpfe.

Vorschläge zur Verbesserung der Verbindungsstellen zwischen Stromzuführung und Elektrode. Roberts[4]: Eine leitende Platte wird in ein Gemenge aus Kohlestücken und einem Bindemittel eingekittet.

The General Electrolytic Parent Comp. Lim- in Farnworth.[5] Ein stabförmiger Leiter wird in ein unten geschlossenes Rohr hineingesteckt und der Zwischenraum zwischen beiden mit Oel gefüllt. Durch die Wand des Rohres sind, gegen das Rohr isolirt, Kohleklötzchen hindurchgesteckt, welche innerhalb des Rohres mit dem stabförmigen Leiter, ausserhalb desselben mit den Anodenkohlen verschraubt sind. Letztere lassen sich auf diese Weise, unter Beibehaltung der Stromzuführung, leicht auswechseln.

Rhodin.[6] Durch einen Kohleblock sind Kohlestäbe hindurchgesteckt und an ihm mit Hülfe von Kohlemuttern festgeschraubt, so dass sie leicht adjustirt und ausgewechselt werden können.

---

1) Lond. El. Rev. 1901, II, 927 nach Rev. gén. de chim. pure et appl.

2) D. R. P. Nr. 121208 vom 16. Mai 1899. Zusatz zu Pat. Nr. 116822.

3) D. R. P. Nr. 116822.

4) Am. Pat. Nr. 673453.

5) D. R. P. Nr. 114193.

6) Am. Pat. Nr. 680441.

Eine ähnliche Konstruktion von Baker[1] ist im Electrochemist **1901**. 106 beschrieben. Aehnlich ist ferner Chapman's Konstruktion.[2]

Carmichael[3] bettet Elektroden, welche in das Ende einer Schutzröhre aus Porzellan, Glas etc. eingeschmolzen sind, in der Schutzröhre selbst in Asphalt, Harz und dergleichen ein, um auch bei Schadhaftwerden der Wandung des Schutzrohres einen anhaltenden, wirksamen Schutz der Elektrode zu erzielen.

1) Engl. Pat. Nr. 7272 von 1900.
2) Am. Pat. Nr. 607498.
3) D. R. P. Nr. 124404.

Bücherschau für 1901.

1. Mathematik, Physik, Mechanik und Elektrotechnik.

Gilbert, of Colchester; an Elisabethan Magnetizer by Silvanus P. Thomson. D. Sc., B. A. Magnetizer. Druck von the Chiswick Press, Tooks Court, Chancery Lane, London. Vortrag, gehalten vor einem Meeting of the Sette in Linners Hotel am 4. Juli 1890. Diese bereits 1891 erschienene hochinteressante Biographie ist leider nur in wenigen Exemplaren für eigenen Bedarf des Verf. gedruckt worden.

Faraday und die englische Schule der Elektriker. Vortrag in der Berliner Urania von Prof. Dr. Silvanus P. Thompson, 43 Seiten. Verlag von Knapp, Halle 1901. Preis 1,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 877.)

Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik. II. Band. Nach Riemann's Vorlesungen bearbeitet von H. Weber-Strassburg. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1901. XII und 527 Seiten. Preis geh. 10 Mk., geb. 11,60 Mk. (Besprochen S. 9 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 862.)

Lehrbuch der praktischen Physik. Von F. Kohlrausch. 9. Auflage des Leitfadens. XXVII und 610 Seiten. Verlag von Teubner, Leipzig und Berlin 1901. (Besprochen S. 8 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 894.)

Einführung in das physikalische Praktikum. Von Dr. M. Rudolphi. Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1900. VIII und 136 Seiten mit 43 Figuren. Preis geb. 3,20 Mk. (Besprochen S. 8 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 814.)

Les phénomènes électriques et leurs applications. Etude historique, technique et économique des transformations de l'énergie électrique. Von Henry Vivarez. Verlag von Carré et Naud 1901. VI und 574 Seiten mit 254 Figuren und einer Karte. Preis geb. 15 Frcs. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 603.)

Ueber die Entdeckung der elektrischen Wellen durch H. Hertz und die weitere Entwicklung dieses Gebietes. Vortrag auf der Hamburger Naturforscherversammlung von E. Lecher. Verlag von Barth, Leipzig 1901. 32 Seiten. Preis 1,20 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 51.)

Ostwald's Klassiker Nr. 119. **Versuch über die Hygrometrie.** 2. Heft. Von Horace Bénédicte de Saussure. Neufchâtel 1783. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Verlag von Engelmann, Leipzig. Preis 2,40 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 191.)

Les applications pratiques des ondes électriques. Télégraphie sans fil. Télégraphie avec conducteur. Eclairage commande à distance. Par Albert Turpain. Verlag von Naud, Paris. 412 Seiten mit 271 Figuren. Preis 12 Frcs. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 162.)

Instruments et méthodes de mesures électriques industrielles. Par H. Armagnat. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. 614 Seiten mit 230 Figuren. Verlag von Naud, Paris 1901. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 184.)

Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles. Von C. A. Hemsaleeh. Verlag von Hermann, Paris 38 S. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 323.)

Handbuch der Elektrotechnik IX. Band: **Elektromotoren und elektrische Arbeitsübertragung.** Von F. Niethammer und E. Schulz. Verlag von

Hirzel, Leipzig, 221 S. und 195 S. Preis geb. 18 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 228.)

Handbuch der Elektrotechnik. IV. Band: **Ein- und Mehrphasen-Wechselstrom-Erzeuger.** Von Dr. F. Niethammer. Verlag von Hirzel, Leipzig 1900. XV und 328 Seiten mit 656 Abbildungen. Geb. 18 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 877.)

Die Entwicklung der Elektrotechnik zu ihrer gegenwärtigen Ausgestaltung. Für angehende Elektrotechniker und jedermann, der sich einen klaren Einblick in die gegenwärtige Gestaltung der Starkstrom-Elektrotechnik verschaffen will. Von Ludwig Klasen, Ingenieur und Herausgeber des Wiener Centralblattes für elektrotechnische Industrie. 107 Seiten und 62 Abbildungen. Verlag von Spielhagen & Schurich, Wien 1901. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1101.)

Aus Natur und Geisteswelt. Sammlung wissenschaftlicher, gemeinverständlicher Darstellungen aus den Gebieten des Wissens. Band 17: **Das Licht und die Farben.** 6 Vorlesungen, gehalten im Volks-Hochschulverein München von Dr. Leo Graetz, Professor an der Universität München. Verlag von Teubner, Leipzig 1900. 150 Seiten mit 113 Abbildungen. Geb. 2 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1011.)

Die Mechanik der Atome. Von Dr. Gustav Platner. Verlag von Krayn, Berlin 1901. 97 Seiten. (Besprochen S. 41 und Zeitschr. f. Elekroch. 8. 22.)

Energie und Recht. Eine physikalisch-juristische Studie. Von Dr. E. Budde. 79 Seiten. Verlag von Heymann, Berlin 1902. Preis 1,60 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 175.)

Vierstellige mathematische Tabellen. Von E. Schultz. Ausgabe für Maschinenbauschulen mit Anleitung. Verlag von G. D. Baedecker, Essen. 108 Seiten. Preis mit Anleitung 1,60 Mk., ohne dieselbe 1,40 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 780.)

2. Theoretische und technische Chemie.

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Von J. H. van't Hoff. I. Heft: Die chemische Dynamik. 2. Auflage. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1901. (Bespr. S. 9 u. Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1101.)

Thermodynamik und Kinetik der Körper. Von Prof. Dr. B. Weinstein. I. Band: Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1901. XVIII und 484 Seiten. Preis 12 Mk. (Besprochen S. 10 und Zeitschrift f. Elektroch. 7. 728.)

Lehrbuch der mathematischen Chemie. Von J. J. van Laar, mit Einleitung von Bakhuis Roozeboom. Verlag von Barth, Leipzig 1901. XIX und 224 Seiten mit 28 Figuren. Preis 7 Mk., geb. 8 Mk. (Besprochen S. 11 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 627.)

Die Bedeutung der physikalischen Chemie für den Schulunterricht. Von Dr. M. Rudolphi. Habilitationsvortrag in Darmstadt. Verlag von Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1900. 20 Seiten. Preis 0,60 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 814.)

Physikalische Chemie für Anfänger. Von Ch. M. van Deventer. 2. Auflage, besorgt von E. Cohen. Verlag von van Looy, Amsterdam, und Engelmann, Leipzig 1901. 168 Seiten. Preis geb. 4 Mk. (Besprochen S. 11 und Zeitschr. f. Elektrochemie 8. 59.)

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. 1. Heft: Die Phasenlehre; Systeme aus einer Komponente. Von W. H. Bakhuis-Roozeboom. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1901. XIII. und 221 Seiten und 54 Abbildungen. (Besprochen S. 10 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 902.)

Grundlinien der anorganischen Chemie. Von W. Ostwald. XX und 795 Seiten mit 122 Figuren. Preis geb. in Leinw. 16 Mk., in Halbfranz. 18 Mk. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1900. (Bespr. S. 9 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1009.)

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von H. Erdmann, 2. Auflage. XXVI und 757 Seiten mit 287 Figuren und 6 Tafeln. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1900. (Besprochen S. 10 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 476.)

Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. A. Classen. I. Band unter Mitwirkung von H. Cloeren. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1901. 940 Seiten mit 78 Abbildungen und 1 Spektraltafel. Preis 20 Mk. (Besprochen S. 340 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 764.)

Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Von W. Ostwald. 3. vermehrte Auflage. XI und 221 Seiten mit 2 Figuren. Verlag von Engelmann, Leipzig. Geb. 7 Mk. (Besprochen S. 9 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 892.)

Elementi scientifici di Chimica Analitica. Von Prof. W. Ostwald. Uebersetzung der 3. deutschen Auflage von Dr. Aldo Bolis. 234 Seiten und 3 Figuren. Verlag von U. Hoepli, Mailand 1901.

Kapillaranalyse. Von F. Goppelsroeder. Separatabdruck der Verhandlungen der Naturforscher-Gesellschaft Basel **14**. 1901. 545 Seiten mit 59 Tafeln. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 892.)

Gasanalyse und Gasvolumetrie. Von B. Neumann. 168 S. Verlag von Hirzel, Leipzig. 4 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 227.)

Methode zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid. Herausgegeben vom Deutschen Acetylenverein. Verlag von C. Marhold, Halle 1900. 12 Seiten mit 4 Figuren. Preis 0,40 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 922.)

Zur Umrechnung des aus Calciumcarbid entwickelten Rohacetylens auf die für Handelswaare geltenden Normalien. Von Dr. Richard Hammerschmidt. Verlag von Marhold, Halle. 15 Seiten mit einer Faktorentabelle zur Umrechnung und einer Tafel mit graphischer Darstellung der Faktorentabelle. Preis 0,40 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1009.)

Tabelle zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid. Von Dr. O. Froehlich. Verlag von Marhold, Halle 1901. Preis 1,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1009.)

Handbuch der Metallhüttenkunde. Von Carl Schnabel, kgl. preuss. Oberbergrath und Professor. 1. Band: Cu, Pb, Ag, Au. 2. Aufl. XIV und 1186 S. Verlag von Springer, Berlin, Geb. 28 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 190.)

Ueber die Chemie der extremen Temperaturen. Von G. Bredig. Verlag von Hirzel, Leipzig 1901. 32 Seiten. Preis 0,60 Mk. (Besprochen S. 11 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 846.)

Die Zerlegung des Praseodyms und Darstellung seltener Erden mit Hülfe einer neuen Trennungsmethode. Von Dr. R. Boehm. Mit 2 Spektraltafeln und 7 Tabellen. 80 Seiten. Verlag von Starke, Halle 1901. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 763.)

Die Gaserzeuger und die Gasfeuerung. Von Ernst Schmatolla. 95 Seiten mit 66 Abbildungen. Verlag von Jaenecke, Hannover 1901. Preis 3 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 183.)

Künstliches Gold. Entdeckung eines auf Grund neuerer wissenschaftlicher Anschauungen beruhenden Verfahrens zur Umwandlung der Stoffe. Für jedermann verständlich dargestellt von A. Wagenmann. Schwabacher Verlagsbuchhandlung. 72 Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 210.)

3. Theoretische und technische Elektrochemie.

Ueber die Ausbildung des Elektrochemikers. Von Dr. R. Lorenz. Verlag von W. Knapp, Halle 1901. VI und 40 Seiten. Preis 2 Mk. Erweiterte Ausgabe des Vortrags, Jahrb. 7. 4. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 415.)

Elektrochemisches Praktikum. Von R. Lorenz. Verlag von Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1901. XIV und 234 Seiten mit 90 Abbildungen. (Besprochen Seite 7 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 813.)

Lehrbuch der Elektrochemie. Von Sv. Arrhenius. Vom Verf. durchgesehene und vermehrte Ausgabe. Aus dem Schwedischen übersetzt von H. Euler.

Verlag von Quandt & Händel, Leipzig 1901. Preis geh. 8 Mk., geb. 8,75 Mk. (Besprochen S. 4 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 1101.)

Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Messtechnik. Von W. Jaeger. Verlag von Knapp, Halle 1902. VIII u. 131 Seiten. Preis 6 Mk. (Besprochen S. 6 und Zeitschr. f. Elektroch. 8. 59.)

Outlines of Electrochemistry. Von H. C. Jones. 106 S. D. von Nostrand Co., New York. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 227.)

Prime nozioni fondamentali di Electrochimica. Von A. Cossa. Verlag von Hoepli, Mailand 1901. VIII und 113 Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektrochemie 7. 491.)

Die Theorie des Bleiakkumulators. Von F. Dolezalek. VI und 122 Seiten. Preis 6 Mk. Verlag von W. Knapp, Halle 1901. (Besprochen S. 5 u. 272 und Zeitschrift f. Elektroch. 7. 435.)

Die Akkumulatoren. Von Prof. Dr. K. Elbs. 3. vermehrte und verbesserte Auflage. 48 Seiten mit 3 Figuren. Verlag von Barth, Leipzig 1901. Preis 0,75 Mk. (Besprochen S. 6 und Zeitschr. f. Elektroch. 7. 780.)

Die Akkumulatoren zur Aufspeicherung des elektrischen Stromes, deren Anfertigung, Verwendung und Betrieb. Von Johannes Zacharias, Ingenieur. II. Auflage, Verlag von Costenoble, Jena. 729 und XII Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 189.)

Handbuch der Elektrotechnik 3, II: **Die Akkumulatoren.** Von E. Sieg. Verlag von Hirzel, Leipzig 1901. 8 und 112 Seiten. 5 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 174.)

Die Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen. Mit besonderer Berücksichtigung der in der Galvanotechnik üblichen Arbeitsweisen. Von Dr. Eduard Jordis. Verlag von Knapp, Halle 1901. 137 Seiten mit 11 Figuren und 2 Tafeln. (Besprochen S. 7 und Zeitsch. f. Elektroch. 7. 893.)

Versuche über eine elektrochemische Mikroskopie und ihre Anwendung auf Pflanzenphysiologie. Von R. Kohn. Druck bei Mercy in Prag, Selbstverlag. 35 Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektrochemie 8. 211.)

Sammlung elektrotechnischer Vorträge von Prof. E. Voit. Heft 6, Band 2. **Elektrische Bleicherei.** Von Dr. P. Schoop. Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1900. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 780.)

Wegweiser für Acetylentechniker und -Installateure. Herausgegeben von Ingenieur Desiderius Bernát und Dr. phil. Karl Scheel. Verlag von C. Marhold, Halle 1901. 231 Seiten mit 66 Figuren und vielen Tabellen. Preis 3 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 941.)

Acetylencentralen. Gemeinverständliche Darstellung des derzeitigen Standes der Beleuchtung ganzer Ortschaften mit Acetylen. Von Prof. Dr. J. H. Vogel. Verlag von Marhold, Halle 1901. 139 Seiten mit 26 Figuren. Preis 4 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 970.)

Hauptmomente der Acetylen- und Carbid-Industrie. Vortrag des dipl. Ingenieurs Ettore Fenderl. Verlag von Spielhagen & Schurich, Wien 1900. Preis 1,60 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 468.)

4. Regelmässig erscheinende Werke.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von Küster, Muthmann, Bischoff, Röhmann, Beckurts, Märker, Naumann, Dürre, von Kügelgen, Häussermann, Schultze, Lewkowitsch, Meyer, Friedländer, Eder und Valenta herausgegeben von Richard Meyer. 10. Jahrgang 1900. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1901. 505 Seiten. Preis geheftet 14 Mk., gebunden in Leinwand 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 58.)

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesammtgebiete der angewandten Elektricitäts-

lehre mit Einschluss des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Im Auftrage und mit Unterstützung des Elektrotechnischen Vereins, sowie mit Unterstützung zahlreicher hervorragender elektrotechnischer Firmen unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Eales, Kahle, Maser, Sprenger und Stade herausgegeben von Dr. Karl Strecker. XV. Jahrgang. Das Jahr 1901. Zweites Heft. 434 Seiten. Verlag von J. Springer, Berlin 1901. Preis 6 Mk. — Dasselbe unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Dittenberger, Eales, Kahle, Maser, Orlich und Stade. 14. Jahrgang. Das Jahr 1900. 1. Heft. 286 Seiten. — Dasselbe 14. Jahrgang. Das Jahr 1900, Heft II unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Dittenberger, Eales, Maser und Stade. Heft III unter Mitwirkung von Bombe, Breisig, Dittenberger, Eales, Maser, Schüler und Stade. — Dasselbe 15. Jahrgang. Das Jahr 1901, Heft I unter Mitwirkung von Bombe, Breisig, Eales, Kahle, Maser, Schüler Sprenger und Stade. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 946, **8.** 183 etc.)

The Mineral Industry, its satistics, technology and trade in the U. Staates and other countries to the end of 1900. Band 9. Gegründet und herausgegeben von R. P. Rothwell, vollendet von S. Struthers. Verlag der Scient. Publishing Company, New York und London 1901. XXX und 686 Seiten mit vielen Tabellen und Illustrationen. Preis 5 Dollar. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 7. 892.)

Jahrbuch für Acetylen und Carbid. Berichte über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte. Im Auftrage des Deutschen Acetylenvereins herausgegeben von Dr. M. Altschul, Dr. K. Scheel, Prof. Dr. J. H. Vogel. Band II. Jahrgang 1900. Verlag von Marhold, Halle. 194 Seiten mit 89 Figuren. Preis 10 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 1010.)

Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker 1901. 5. Jahrgang. Herausgrgeben von Dr. A. Neuburger. Verlag von Krayn, Berlin. Preis 5 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 538.)

Kalender für Elektrotechniker 1902. Herausgegeben von F. Uppenborn. 19. Jahrgang. I. Theil. 346 Seiten. 183 Figuren. II. Theil. 288 Seiten. 130 Figuren. Verlag von Oldenbourg, München-Berlin 1901. (Besprochen Zeitschr. f. Elektrochemie. 8. 175)

Elektro-Ingenieur-Kalender 1902. Herausgegeben von A. H. Hirsch und F. Wilking. 2. Jahrgang. Verlag von Coblentz, Berlin. 209 Seiten. Preis 2,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **8.** 183.)

Taschenbuch für Acetylentechniker 1901. Von Dr. A. Ludwig. Verlag von Calvary & Co., Berlin. VIII und 128 Seiten. Preis 3 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 846.)

Die für dieses Jahrbuch berücksichtigten Zeitschriften.

	Band
Acetylen in Wissenschaft und Industrie	4
American chemical Journal	25 u. 26
American Journal of science	(4) 11 u. 12
Annalen der Chemie (Lieb. Ann.)	314—318
Annalen der Physik (Wied. Ann.)	(4) 4. 5. 6
Annales de Chimie et de Physique	22. 23. 24
Archives neerlandaise des sciences exactes et naturelles	(2) 5
Atti delle R. Acad. dei Lincei Roma	(5) 10
Beiblätter zu den Annalen der Physik	25
Berg- und Hüttenmännische Zeitung	60
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	34
Berichte der k. k. wissenschaftl. Akademie Wien	1901
Bulletin de la Société chimique de Paris	25. 26
Cassier's Magazin	20. 21

	Band
Centralblatt für Akkumulatoren	2
Chemical News	83. 84
Chemiker-Zeitung	25
Chemische Industrie	24
Chemisches Centralblatt	1900 I u. II
Chemische Zeitschrift	1
Chimica industriale	3
Comptes rendus de l'Academie des sciences	132. 133
Eclairage électrique	26—29
Electrical Review	38. 39
Electrical World and Engeneer	37. 38
Electrician (Amerika)	13
Electrician (London)	46. 47
Electricien	21. 22
Electritschestwo (Russland)	22
Electrochimist and Metallurgist	2
Elektrochemische Zeitschrift	7. 8
Elektrotechnische Zeitschrift	1901
Elektrotechnischer Anzeiger	18
Energia elettrica	3. 4
Engineering	71. 72
Engineering and Mining Journal	71. 72
Engineering Magazin and intern. Rev.	20. 21
Feildens Magazin	4. 5
Gazetta chimica italiana	31 I u. II
Genie civile	38. 39
Göttinger Nachrichten der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften	1901
Industrie Electrochimique	5
Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft	33
Journal für praktische Chemie	63. 64
Journal Instit. Electr. Engeneer	30
Journal of physical Chemistry	5
Journal of sciences	11. 12
Journal of the american Chemical Society	23
Journal of the Chemical Society	79. 80
Journal of the Franklin Institut	151. 152
Journal of the Society of Chemical Industrie	20
Liebig's Annalen, siehe Annalen der Chemie	—
Mois scientifique et industriel	2. 3
Naturwissenschaftliche Rundschau	16
Nuovo Cimento	(4) 13. 14
Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	49
Philosophical Magazine	(6) 1. 2
Physical Review	12. 13
Physikalische Zeitschrift	2
Proceedings of the Chemical Society (London)	17
Proceedings of the Royal Society	67. 68
Recueil des travaux chimique de Pays-Bas	20
Revue général de Chim. pure et appl.	4
Revue général des sciences	12
Revue technique	1901
Science abstracts	4
Sitzungsberichte der k. k. preuss. Akademie d. Wissenschaft in Berlin	1901
Technol. Quaterly	14
Zeitschrift für analytische Chemie	40
" " angewandte Chemie	14
" " anorganische Chemie	25—28
" " Elektrochemie	7
" " physikalische Chemie	36—39
" " physikalischen und chemischen Unterricht	14
" " physiologische Chemie	31—34

Autoren-Register.

(Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf Litteraturangaben, für S. 661—666 auf Bücher- und Zeitschriftenschau ohne besprechenden Text.)

Sach-Register.

1) G.O.P. bedeutet Grossoberflächenplatte.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.

